

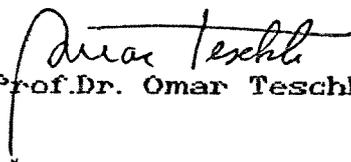
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUIMICA

"Este exemplar corresponde a
redação final da Tese defendida
por WILSON BOTTER JUNIOR e
Aprovado pela Comissão
Julgadora."

Campinas, 15 de setembro de 1989.


Prof.Dr. Omar Teschke

DISTRIBUICAO ESPACIAL DA COMPONENTE Ni EM
CELULAS ELETROLITICAS

Wilson Botter Jr.

Tese de Mestrado

orientador de tese: Prof.Dr. Omar Teschke

orientador de programa: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Campinas - 1989

UNICAMP

dedico este trabalho aos meus pais,
Tereza e Wilson, e aos meus irmãos
Paulo, Deisi e Roberto.

Ao prof^{or}. Dr. Omar Teschke,
orientador e amigo, sempre
dedicado, meu reconhecimento e
gratidão.

Agradecimentos

Ao prof^{or}. Dr. Fernando Galembeck, pela leitura minuciosa do texto, pelas sugestões e críticas sempre construtivas, pelo apoio e atenção dispensados durante todo este trabalho.

Ao Prof^{or}. Davi Mendes Soares, pelo projeto do equipamento eletrônico e pela valiosa colaboração durante a obtenção das medidas.

Aos colegas de laboratório Mauricio, José Roberto e Luiz, pelo auxílio na construção do equipamento, obtenção de medidas e pelo convívio.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial à Secretária de Pós-Graduação e à Vidraria.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela oportunidade concedida.

Ao CNPq e ao CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não seria possível.

Aos colegas de república pela convivência durante todos estes anos.

A todas as outras pessoas que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

"...a decomposição da água em seus elementos primitivos... e a decomposição, sem dúvida, pela eletricidade, que se tornará uma poderosa e manuseável força... Eu acredito que a água será um dia empregada como combustível, o hidrogênio e o oxigênio, seus constituintes, utilizados juntos ou separadamente, fornecerão uma inexaustível fonte de luz e calor, com intensidade que carvão não é capaz. Algum dia os compartimentos de carvão dos navios e locomotivas, serão substituídos por estoques com esses dois gases condensados, os quais fornecerão enorme poder calorífico... eu acredito que quando os depósitos de carvão se extinguirem, nós nos aqueceremos com água. Água será o carvão do futuro."

J. Verne

em "A Ilha Misteriosa"

INDICE

RESUMO.....	. i
ABSTRACT.....	. ii
I. INTRODUÇÃO.....	001
I.1 - Hidrogênio como Vetor Energético.....	001
I.2 - O Hidrogênio na Natureza.....	002
I.3 - Produção de Hidrogênio Eletrolítico.....	003
I.4 - Contribuição das Sobretensões à Tensão de Um Eletrolisador.....	004
I.5 - O Potencial Reversível (Efeito da Temperatu- ra).....	005
I.6 - A Componente R_i	006
I.7 - Objetivos.....	008
II. FUNDAMENTOS.....	009
II.1 - Célula Eletroquímica.....	009
II.2 - Potencial de Uma Célula Eletroquímica.....	011
II.2.1 - O Potencial de Equilíbrio.....	012
II.2.2 - Sobretensões.....	013
II.2.3 - A Resistência Ôhmica.....	014
II.3 - Eletrolisadores.....	015
II.4 - A Técnica de Interrupção de Corrente.....	016
II.5 - A Técnica de Pulsos Periódicos de Corrente.	017

III. PARTE EXPERIMENTAL.....	018
III.1 - Condições Experimentais.....	019
III.2 - Células Eletroquímicas.....	020
III.3 - Eletrodos.....	026
III.3.1 - Eletrodo de Trabalho e Contra-Eletrodo..	026
III.3.2 - Preparação dos Eletrodos Níquel.....	026
III.3.3 - Eletrodo de Referência.....	027
III.3.3.1 - Eletrodo de Hg/HgO.....	028
III.3.3.2 - Eletrodo de Platina.....	030
III.3.3.3 - O Eletrodo "Combinado".....	031
III.4 - Sinal Elétrico: Geração e Detecção.....	033
III.5 - Procedimento de Deteminação da Componente <i>R_i</i>	038
III.6 - Influência da Evolução de Bolhas de Gases Sobre a Componente <i>R_i</i>	040
III.7 - Comportamento dos Eletrodos em Operação...	040
III.8 - Reagentes.....	041
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	042
IV.1 - Otimização dos Componentes Utilizados na Parte Experimental.....	042
IV.1.1 - Efeito da Temperatura.....	042
IV.1.2 - Influência do Diâmetro dos Orifícios na Resistência Interna da Célula Eletroquímica.....	044
IV.1.3 - Efeito da Não Uniformidade da Linhas de Campo.....	046

IV. 1.4 - Otimização dos Eletrodos.....	051
IV. 1.4.1 - O Efeito Sombra.....	051
IV. 1.4.2 - Fatores Determinantes do Tempo de Res- posta do Eletrodo de Hg/HgO.....	055
IV. 2 - A Componente χ	073
IV. 2.1 - A Resistência Superficial.....	073
IV. 2.2 - Comportamento dos Eletrodos em Operação..	074
IV. 2.3 - Influência das Bolhas Dispersas no Interior da Solução.....	077
IV. 2.4 - Conectores e Contactos Elétricos.....	086
V. CONCLUSÃO.....	090
VI. APÊNDICE.....	092
VII. BIBLIOGRAFIA.....	093

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos uma técnica para determinar a distribuição espacial da componente resistiva do potencial das células eletrolíticas. A técnica consiste em deslocar um eletrodo de referência no interior da célula, injetar pulsos de corrente com tempo de decaimento rápido ($\ll 0,5 \mu\text{s}$) e medir o decaimento rápido inicial do potencial. A medida da componente R_i em função da distância entre o WE e o RE, extrapolada a distância nula, fornece o valor da resistência superficial do eletrodo. O equipamento eletrônico e o eletrodo de referência foram especialmente desenvolvidos com este objetivo. A resolução temporal do sistema é de $1,5 \mu\text{s}$.

-Mostramos, medindo a componente resistiva do potencial, (com uma precisão de 10 mV), que em eletrodos novos a resistência superficial devida à evolução de bolhas, denominada "efeito cortina" na literatura, não existe para correntes de pulso até 600 mA/cm^2 e para correntes DC de fundo até 500 mA/cm^2 , que são as usualmente empregadas em eletrolisadores.

-Observamos uma camada resistiva em eletrodos envelhecidos ou em eletrodos que receberam uma eletrodeposição de níquel sem a prévia remoção eletroquímica da camada de óxido.

-Mostramos que as conexões elétricas da célula podem ser as responsáveis pelo chamado "efeito cortina".

-Para correntes de até 600 mA/cm^2 e corrente DC de fundo com intensidade até 500 mA/cm^2 o efeito de bolhas no interior da solução, na nossa configuração de célula, não apresenta uma contribuição mensurável à componente resistiva na solução.

-O método do deslocamento do eletrodo de referência, desenvolvido neste trabalho, pode ser usado para determinar se o eletrodo de trabalho se encontra "envelhecido".

ABSTRACT

In this work the spatial distribution of the iR component of the electrolytic cells potential is determined. The experimental technique consists of the injection of current pulses with a fast rise-time (or fall time) ($\ll 0.5 \mu s$) and the measurement of the rapid initial decay of the potential (WE vs. RE) as a function of the distance of the reference electrode to the working electrode surface. The extrapolation of the iR component value as a function of the distance between WE and RE for the contact point determines the value of the electrode surface resistance. An electronic equipment and a new design of the reference electrode were developed in order to make these measurements possible. The time resolution of the designed electronic system is $1.5 \mu s$.

The resistive component of the potential ($\Delta V \approx 10 \text{ mV}$), for fresh electrodeposited nickel layers, due to gas bubbles evolution, known in the literature by "Curtain Effect", was not detected for current pulses up to 600 mA/cm^2 and for a background current up to 500 mA/cm^2 . These values correspond to the operation current of advanced alkaline water electrolyzers.

We observe a resistive layer for "old electrodes" only or for electrodes which had an electrodeposited layer on their surface without the previous removal of the oxide layer. The so called "Curtain Effect" may be caused by the electrical connections of the cells.

For currents up to 600 mA/cm^2 and background current up to 500 mA/cm^2 the bubble effect in the solution does not show any measurable contribution for our cell configuration.

The method here developed may be used to determine the "activation state" of the electrode by measuring the electrode surface resistance

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Hidrogênio como Vetor Energético

Praticamente toda energia utilizada na Terra é proveniente do sol, o qual fornece cerca de 1 kW/m^2 [01]. Essa energia é armazenada diretamente, via biosfera, ou indiretamente via combustíveis fósseis, os quais podem ser considerados estoques de energia solar. Estes estoques representam a maior parte da energia consumida, sendo uma fonte não renovável e portanto limitada. A captação e armazenamento dessa energia solar poderiam ser feitos, por exemplo, utilizando-a para produção de hidrogênio, que poderia responder por grande parte do consumo de energia do planeta. [02]

O hidrogênio pode ser produzido a partir de água, uma matéria-prima barata e abundante; quando queimado produz água, substância não poluente; pode ser transportado a um custo relativamente baixo, à semelhança dos combustíveis fósseis e pode ser estocado. Sua utilização é extremamente flexível, em alguns casos com vantagens sobre os combustíveis convencionais. Por suas propriedades, portanto, o hidrogênio pode ser considerado o candidato global a vetor energético, podendo substituir praticamente todas as fontes convencionais de energia. [02]

Este gás, reconhecido como substância distinta por Cavendish em 1766, pode ser obtido pela ação de vapor d'água

sobre carvão aquecido, decomposição térmica de hidrocarbonetos, reação de alguns metais com ácidos e pela eletrólise da água. [3]

No Brasil, usinas hidroelétricas respondem por mais de 85% da geração de energia elétrica [04]. A demanda de energia elétrica, durante o dia, apresenta dois grandes picos de consumo e uma usina hidroelétrica opera como um reservatório de energia em parte do tempo. No contexto mundial o Brasil está em terceiro lugar em potencial hidroelétrico, com uma capacidade instalada de 39,5 GW/ano e um potencial inventariado de 67,0 GW/ano, que somam 106,5 GW/ano, em dezembro de 86 [05]. Este potencial poderia ser utilizado para geração de hidrogênio, principalmente nos períodos chuvosos, quando as usinas descartam considerável volume de água que não pode ser estocado nos reservatórios. O hidrogênio poderia ser produzido nestes períodos, a um custo menor. É possível ainda, utilizar para geração de hidrogênio parte da capacidade total instalada das usinas hidroelétricas, principalmente nos horários de menor demanda, por exemplo entre 22 e 05 hs., sem prejudicar o fornecimento normal ao sistema elétrico. Um estudo detalhado do problema se encontra na referência [04].

I.2 - O Hidrogênio na Natureza

O hidrogênio apresenta uma posição peculiar na natureza: sua quantidade estimada é de mais de 90% dos átomos, ou seja, tres quartos da massa do universo. Pode-se encontra-lo no sol e na maioria das estrelas, onde ocupa um papel importante na

geração de energia. Na terra, entretanto, ele pode ser encontrado em grande quantidade ligado ao oxigênio para formar a molécula de água. Como elemento livre na atmosfera, é disponível na razão de apenas 1 ppm em volume. Esta é uma quantidade muito pequena comparada com a demanda de hidrogênio e com a necessidade mundial de combustíveis. Para se ter uma idéia, apenas nos Estados Unidos, no ano de 1985 foram produzidos cerca de 10^8 m³ de hidrogênio. [03]

Nas décadas de 20 e 30, diferentes tipos de eletrolisadores foram desenvolvidos sendo instaladas várias plantas, principalmente para produção de amônia para fertilizantes. Muitas dessas plantas se encontram no Canadá e na Noruega, devido à grande capacidade de geração hidroelétrica desses países. [01]

Na década passada grande atividade foi dedicada para o desenvolvimento de ciclos termoquímicos e termoeletroquímicos para produção de hidrogênio. Nenhum dos ciclos propostos, entretanto, oferece custos para produção em grande escala tão favoráveis quanto os obtidos por eletrólise direta. Esta inclusive é a técnica utilizada há mais de oito décadas para produção comercial de hidrogênio. [06]

I.3 - Produção de Hidrogênio Eletrolítico

A eletrólise de água é um método bem conhecido. Os fatores que determinam sua utilização basicamente são tres: um

deles, é a eficiência energética, relacionada com a tensão de operação da célula. Outro, são os custos de capital da planta, relacionado com a taxa de produção de H_2 a partir de um dado tipo de célula. O terceiro fator é o tempo de vida da célula e os requisitos para sua manutenção, os quais dependem dos materiais utilizados em sua construção e das condições de operação [10]. Reconhece-se, entretanto, a necessidade de progressiva redução dos custos de capital e melhoria da eficiência energética, para suprir novas demandas. [07-11]

A eficiência energética, está relacionada com a tensão de operação da célula, que é a soma (a) das sobretensões catódica e anódica, (b) do potencial reversível, e (c) da contribuição devido às componentes ôhmicas. Um aumento na eficiência pode ser obtido pela diminuição de uma ou mais dessas grandezas. [12]

I.4 - Contribuição das Sobretensões à Tensão de um Eletrolisador

A sobretensão pode ser diminuída utilizando catalisadores, ou eletrodos com grande área efetiva. Para o cátodo, os metais nobres são os melhores catalisadores, entretanto, são economicamente inviáveis. No caso do ânodo devido a complexidade das reações consecutivas envolvidas na evolução de oxigênio, uma redução na sobretensão apresenta maiores dificuldades. [13-15]

Significativos esforços têm sido feitos, para obtenção de diferentes métodos de ativação de eletrodos. As pesquisas sobre eletrocatalisadores se concentram na deposição de metais e ligas de metais de transição [16-39] mistura de óxidos de metais de transição (espinellos e perowskitas) [40-51] e depósitos de sulfetos [52-55]. Dentre os materiais de grande área efetiva, podem ser encontrados na literatura referências sobre óxidos semicondutores [48], aço-doce e níquel de alta rugosidade [56, 57], níquel poroso [57] e principalmente níquel de Raney. [57-62]

Utiliza-se geralmente níquel eletrodepositado, no cátodo e no ânodo de eletrolisadores bipolares (tipo filtro-prensa). Em eletrolisadores unipolares (tipo tanque), o cátodo pode ser de aço-doce [06, 07, 63-66]; apesar da sobretensão elevada apresentada por este material, ela é compensada pelo menor custo. Os resultados obtidos com novos materiais para substituição do óxido de titânio e rutênio em produção de cloro/soda, ou do níquel em produção de hidrogênio, tem se mostrado promissores. A utilização destes novos materiais, no entanto, ainda não pode ser considerada economicamente vantajosa.

1.5 - O Potencial Reversível (Efeito da Temperatura)

O aumento da temperatura resulta numa diminuição do potencial reversível. Este pode ser definido termodinamicamente como a tensão mínima requerida para a decomposição da água [12]. A aproximadamente 1000°C , por exemplo, o potencial reversível de

eletrólise em fase vapor está em torno de 0,8 V. A diminuição do potencial reversível em função da temperatura pode ser tão significativa a ponto de termodinamicamente ser possível a decomposição térmica direta da água. [06]

Teschke e Zwanziger [67], obtiveram excelentes resultados trabalhando com uma célula de eletrólise com pH diferente para os compartimentos catódicos e anódicos. Se a célula opera com pH igual a zero no compartimento catódico e igual a catorze no anódico, ocorrerá a reação de hidrólise a 100°C se apenas 0,234V for aplicado; a 238°C, o E_{rev} será igual a zero. Plantas com este tipo de célula poderiam ser instaladas nas proximidades de usinas atômicas, onde vapor de água é descartado à temperatura de $\approx 360^\circ\text{C}$.

I.6 - A Componente \mathcal{R}_i

A componente \mathcal{R}_i , outro importante fator do sobrepotencial de um eletrolisador, é devida à resistência elétrica do eletrólito e à resistência elétrica nos eletrodos e contatos. Segundo Lanzi & Savinell [68], os fatores que contribuem são: (1) As bolhas na superfície do eletrodo que estão empacotadas formando uma fina camada ou "cortina de bolhas". A cortina de bolhas aumenta a densidade efetiva de corrente e assim aumenta a sobretensão do eletrodo. (2) O aglomerado de bolhas na superfície do eletrodo oferece uma alta resistência ôhmica por apresentar restrições ao fluxo de corrente. (3) As bolhas se dispersam para o interior do

eletrólito, aumentando assim sua resistência.

Fatores geométricos são determinantes no valor de \mathcal{R}_i , como mostra Gardiner [69], que afirma que nas células cloro-álcali a resistividade aparente não é afetada pelas bolhas de cloro, quando o espaço entre o cátodo e o ânodo é maior que 3,3 mm; a resistividade é afetada pelas bolhas se a distância cátodo/ânodo é inferior a esta. Hine e col. [70], afirmam que a perda \mathcal{R}_i devida à evolução de gases em solução salina, para distâncias intereletrodos de 2 a 7 mm, é o maior fator de aumento da tensão em células de produção de cloro.

Hine e Murakami [71], observaram que a fração vazia é grande, em um espaço intereletrodos pequeno, e isto causa um grande aumento na contribuição ôhmica da solução. Por outro lado, a componente \mathcal{R}_i aumenta com a distância entre os eletrodos e uma "distância ótima" foi obtida, igual a 5-7mm. Este autores mediram também [72] a resistividade de uma solução de NaOH, utilizando um eletrodo de trabalho com 89 cm de altura e um espaço intereletrodos de 3-25mm e observaram que a resistividade da solução não é função linear da profundidade da célula.

Modelos teóricos para explicar a influência de bolhas sobre a distribuição de corrente em células verticais tem sido apresentados na literatura [73 - 75]. Sua contribuição à tensão de um eletrolisador foi obtida por métodos indiretos de medida.

[74]

Tobias e Sides [76] estudaram a evolução de gases em eletrodos transparentes de óxido de estanho, obtendo fotografias com uma câmara de alta velocidade (10.000 fotos/seg), onde se pode observar que o eletrodo está coberto por bolhas no máximo em 20% de sua área, para densidades de corrente de até 500 mA/cm².

I.7 - Objetivos

Neste trabalho trataremos de somente um dos tipos de componentes da sobretensão de um eletrolisador: As componentes ôhmicas. Determinaremos a distribuição da componente R_i no interior de uma célula eletroquímica, medindo diretamente a componente resistiva na superfície do eletrodo, pela técnica de interrupção de corrente. Utilizaremos um dispositivo eletrônico especialmente projetado e construído para esta finalidade.

O objetivo deste trabalho é determinar e minimizar a componente R_i , um importante fator na diminuição de eficiência de eletrolisadores industriais.

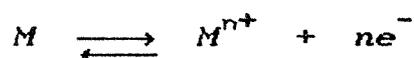
II - FUNDAMENTOS

Neste capítulo procuramos apresentar alguns conceitos e definições sobre a terminologia eletroquímica empregada na redação deste texto e as técnicas utilizada para obtenção das medidas experimentais, com a finalidade de facilitar a compreensão de nosso trabalho.

II.1 - Célula Eletroquímica

Empregando a definição convencionalada pelo uso, eletrodo em sua forma mais simples é um metal imerso em um eletrólito, estabelecendo assim, um contato elétrico entre o metal e a solução. [77]

Se um metal está imerso em uma solução de seus íons, ocorrerá uma separação de cargas na sua interface e se estabelecerá uma diferença de potencial entre o metal e o eletrólito. O metal pode perder alguns de seus íons para a solução, por outro lado, íons da solução podem receber elétrons do metal e se depositarem na forma atômica. Um equilíbrio entre estes dois processos se estabelecerá e podemos representa-lo por:



o potencial a que o metal é levado, depende deste equilíbrio, que por sua vez dependerá das atividades relativas das espécies

envolvidas. Este potencial é conhecido como Potencial de Eletrodo e se o sistema estiver em equilíbrio termodinâmico, como Potencial Reversível de Eletrodo [78].

Uma solução aquosa, alcalina ou ácida, submetida a uma corrente elétrica, poderá produzir hidrogênio em um dos eletrodos, chamado cátodo e oxigênio no outro eletrodo, chamado ânodo [77]. Pelas leis de Faraday da eletrólise, a passagem de 96.489 C de carga fornece 1g de hidrogênio. [78]

O arranjo de dois eletrodos mergulhados num eletrólito recebe o nome de célula eletroquímica [77]. Podemos fazer uma distinção em dois tipos de células: galvânicas e eletrolíticas. As primeiras são aquelas nas quais, estando seus eletrodos conectados por um condutor externo, as reações químicas se desenvolvem espontaneamente. Nas eletrolíticas, as reações ocorrem pela imposição de um potencial externo, maior que o potencial reversível da célula [12].

Células que contenham três eletrodos podem ser utilizadas em experimentos onde a componente R_i é grande. A corrente flui entre dois dos eletrodos, chamados eletrodos de trabalho (WE) e eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (CE). O CE é escolhido de modo a não afetar o comportamento do eletrodo de trabalho, que é aquele no qual ocorrem os processos eletroquímicos de interesse. O potencial do WE é medido com relação ao potencial do terceiro eletrodo, o eletrodo de

referência (RE). Este é usualmente colocado próximo ao WE a fim de minimizar o efeito da componente R_i [12], procurando-se contudo, evitar o "efeito sombra" que ocorre quando o WE e o RE estão tão próximos que há um bloqueio no fluxo de corrente entre o WE e o CE. Um estudo mais detalhado sobre o efeito sombra pode ser encontrado nas referências [79-80]. O equipamento utilizado para medir a diferença de potencial entre o WE e o RE deve ter uma alta impedância de entrada para que a corrente que passe entre estes seja desprezível [12].

Um eletrodo de referência deve apresentar as seguintes propriedades: (a) nele deve ocorrer uma reação de transferência de elétrons reversível e que obedeça a equação de Nernst; (b) o potencial deve ser estável com o tempo e (c) retornar ao valor estacionário após a passagem de um pulso de corrente; (d) apresentar baixa histerese com variações de temperatura [81].

II.2 - Potencial de Uma Célula Eletroquímica

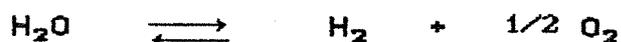
O perfil de potencial elétrico em uma célula eletroquímica depende da forma dos eletrodos, da geometria da célula e da condutância da solução. O potencial é dado pela soma do potencial reversível (E_{eq}), das sobretensões dos eletrodos (η) e da contribuição devido a resistência ôhmica (R_i); podendo ser expresso pela equação [12]:

$$E_{apl.} = E_{eq.} + \eta + R_i$$

II.2.1 - O Potencial de Equilíbrio

O aparecimento de uma diferença de potencial eletroquímico entre duas fases requer o transporte de partículas carregadas entre as fases. Quando um determinado potencial é alcançado, a reação macroscópica cessa. Contudo, do ponto de vista cinético, a taxa de reação não é zero quando este potencial é alcançado, mas, é compensado pela reação reversa de mesma velocidade [77]. Este potencial pode ser determinado com o auxílio de um eletrodo de referência, por exemplo, o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), e recebe o nome de potencial de eletrodo, citado na seção II.1.

O potencial de equilíbrio, para a água, pode ser definido como a voltagem mínima requerida termodinamicamente para sua decomposição. Dada a equação:



que representa simplificadaamente a reação de decomposição da água, o potencial mínimo pode ser expresso, com relação a energia livre dos gases produzidos a partir de água líquida, da seguinte forma:

$$E_{\text{rev,t}}^{\ominus} = 1/2 F [\overset{\ominus}{G}_{\text{H}_2} + 0,5 \overset{\ominus}{G}_{\text{O}_2} - \overset{\ominus}{G}_{\text{H}_2\text{O}}]$$

onde $\overset{\ominus}{G}$ representa a energia livre molar [06].

Na faixa de temperatura de 25-200°C este E°_{rev} pode ser calculado usando a expressão [06]:

$$E^{\circ}_{rev,t} = 1,5184 - 1,5421 \times 10^{-3} T + 9,523 \times 10^{-5} T \ln T + 9,84 \times 10^{-8} T^{-2}$$

a 25°C, 1 atm, o $E^{\circ}_{rev} = 1,229$ V; ou seja, é necessário essa tensão mínima para que ocorra eletrólise.

II.2.2 - Sobretensões

Sobretensão pode ser definida, como a magnitude do desvio do potencial de um eletrodo em funcionamento, com relação ao seu potencial reversível [12]:

$$\eta = E_{ap} - E_{eq}$$

onde E_{ap} representa o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho e E_{eq} é seu potencial de equilíbrio ou potencial reversível.

A sobretensão relaciona-se empiricamente com a densidade de corrente. Esta dependência foi descrita quantitativamente por Tafel, em 1905, e é uma aproximação válida para situações em que η é maior que 0,10 V; a equação de Tafel pode ser escrita da seguinte forma:

$$\eta = a + b \log i$$

onde i é a densidade de corrente e a e b são constantes que dependem da temperatura, estado da superfície e material do eletrodo.

II.2.3 - A Resistência Ôhmica

A componente ôhmica em células eletroquímicas ocorre no eletrólito, nos contatos elétricos e nos eletrodos, sendo devida à resistência intrínseca oferecida pelos materiais, à passagem de ions ou elétrons, respectivamente.

Pode-se determinar a magnitude da componente ôhmica, em células eletroquímicas com tres eletrodos, subtraindo-se a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência a cada distância, da diferença de potencial extrapolada à distância zero [78].

Outro método para se determinar a componente ôhmica em células onde a corrente total é de até 1A, é conhecido como "técnica de interrupção de corrente". Este método não se aplica a eletrolisadores comerciais, onde correntes muito maiores são usadas. Uma interrupção suficientemente rápida não pode ser obtida devido à indução elétrica nos circuitos. [82]

II.3 - Eletrolisadores

Os eletrolisadores convencionais de água, são tradicionalmente classificados em dois grupos: unipolares e bipolares [06].

Nos eletrolisadores unipolares ou "tipo-tanque", cada eletrodo possui a mesma polaridade em ambas as faces e desenvolve um único processo eletrolítico, isto é, evolução de oxigênio ou hidrogênio. Uma única célula possui vários eletrodos, com todos os de mesma polaridade conectados eletricamente em paralelo. O resultado é que a voltagem total da célula é equivalente a de um único par ânodo/cátodo (1,7 - 2,2 V). As vantagens deste tipo de eletrolisador são a simplicidade da construção e a facilidade de operação [06].

O eletrolisador bipolar consiste de um conjunto de eletrodos, cada um dos quais é cátodo de um lado e ânodo do outro. Cada par de eletrodos com uma membrana de separação de gases, forma uma célula individual. Estas células são conectadas eletricamente em série. Este tipo de eletrolisador oferece um custo maior de construção e manutenção; apresentando como maior vantagem a utilização de menores correntes a tensões mais elevadas [06].

II.4 - A Técnica de Interrupção de Corrente

A técnica de interrupção de corrente é utilizada como um método para medir o potencial de um eletrodo em células eletroquímicas. Quando o fluxo de corrente cessa, a componente do potencial devida à resistência ôhmica desaparece imediatamente. O potencial neste ponto, após a interrupção, está livre da componente Ri . Deste modo, esta técnica frequentemente é utilizada para fornecer a magnitude da contribuição ôhmica.

Observando o gráfico da figura II.1, onde temos a variação da corrente em função do tempo e a variação do potencial

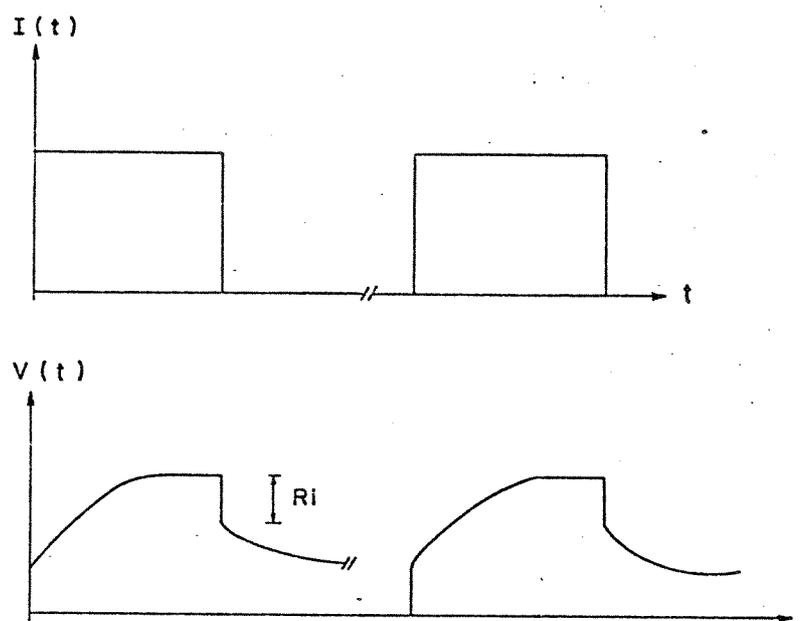


Fig.II.1 - Variação da Corrente e do Potencial (do WE. vs. RE.), em Função do Tempo, em uma Célula Eletroquímica.

do eletrodo de trabalho versus eletrodo de referência em função do tempo, podemos notar uma queda rápida inicial, que coincide com o formato do pulso de corrente, seguida por uma queda exponencial. A queda inicial corresponde à componente Rl e a queda exponencial à descarga da dupla camada da interface eletrodo/solução [83 - 85].

II.5 - A Técnica de Pulsos Periódicos de Corrente

A aplicação de pulsos periódicos isolados de corrente a uma célula eletroquímica permite obter informações a respeito da cinética das reações na interface e da atividade eletrocatalítica dos eletrodos [86, 87].

Connay, Gileadi e outros [87-89], demonstraram que a observação da relaxação do potencial na interface eletrodo/eletrólito após a interrupção da corrente de polarização fornece informações sobre adsorção, caminhos de reação, grau de cobertura do eletrodo, pseudo-capacitância, etc.

Foi desenvolvido uma técnica pulsada que nos permite medir e caracterizar a atividade dos eletrodos em uma dada reação [90], assim como caracterizar a componente ôhmica devida ao eletrólito ou aos filmes resistivos depositados na superfície dos eletrodos. Este sistema está descrito na seção III.4.

III - Parte Experimental

Este capítulo descreve o equipamento eletrônico, a configuração das células e dos eletrodos utilizados e o procedimento experimental.

Neste trabalho utilizamos pulsos de corrente sobrepostos a uma corrente (DC) de fundo ("background"), já que nosso objetivo é a determinação da influência das bolhas, presentes nas reações eletroquímicas com evolução de gás. A medida da componente R_i no sistema é realizada através do acompanhamento do sinal do potencial do eletrodo de trabalho contra o eletrodo de referência na tela de um osciloscópio, sendo possível a separação visual entre as variações lentas e rápidas do sinal medido.

Realizamos experimentos para várias larguras de pulsos de corrente, com intensidades diferentes que nos permitiram determinar a influência de bolhas na superfície dos eletrodos, a influência de bolhas dispersas no interior da solução, o "envelhecimento" superficial dos eletrodos e o "envelhecimento" dos contatos elétricos.

III.1 - Condições Experimentais

Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio; para evitar a oxidação dos eletrodos de níquel pelo oxigênio antes de iniciar a evolução de gases. Este cuidado foi tomado antes de iniciadas as medidas, uma vez que, após ligado o sistema, há evolução de H_2 e O_2 , no cátodo e ânodo, respectivamente, produzindo uma sobrepressão que dificulta a entrada de ar no sistema. Como nosso sistema experimental não se encontra completamente fechado (há orifícios para vazão de gases e introdução do eletrodo de referência) utilizamos argônio para manter uma atmosfera inerte, e por ser este um gás mais denso que o ar. A célula foi montada no interior de uma caixa de acrílico fechada, com 15 cm de altura, 12 cm de comprimento, 12 cm de largura. Os contatos elétricos entre os eletrodos e o exterior da caixa foram feitos inicialmente por fios de cobre previamente protegidos por eletrodeposição de níquel. A eletrodeposição é necessária devido à intensa corrosão produzida pelas soluções de KOH. Na célula CEL03, descrita a seguir, os fios de cobre foram substituídos por fios de aço inox. Nesta, os contatos elétricos também foram previamente protegidos por eletrodeposição de níquel.

Para manter o eletrólito termostatizado a $42^\circ C$, a partir da construção da segunda célula eletroquímica, utilizamos um agitador/aquecedor (marca Fanem modelo 258).

III.2 - Células Eletroquímicas

Durante o trabalho experimental, desenvolvemos e aperfeiçoamos três células eletroquímicas, descritas a seguir:

A primeira célula eletroquímica (CeL01), foi construída de teflon, por ser este material completamente inerte e estável nas condições em que foram realizados os experimentos (KOH 30% w/w; 50° C). A célula tem capacidade para 30 ml de eletrólito, possuindo as seguintes características internas: altura - 25 mm, largura - 33 mm, comprimento - 35 mm.

Os eletrodos foram fabricados a partir de chapas de níquel de 3,0 mm de espessura, possuindo 1,0 cm² de área exposta ao eletrólito e localizados 8 mm abaixo do nível de eletrólito da célula. A opção pelo níquel, como material para construção do eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, se fez considerando a grande utilização deste metal em eletrolisadores industriais (ver seção I.4). A figura III.1, mostra um desenho da célula CeL01.

Os eletrodos foram fixados em suportes removíveis de teflon, o que facilita o manuseio experimental, pois vários eletrodos foram utilizados, todos submetidos ao pré-tratamento descrito na seção III.3.2, antes de cada experimento.

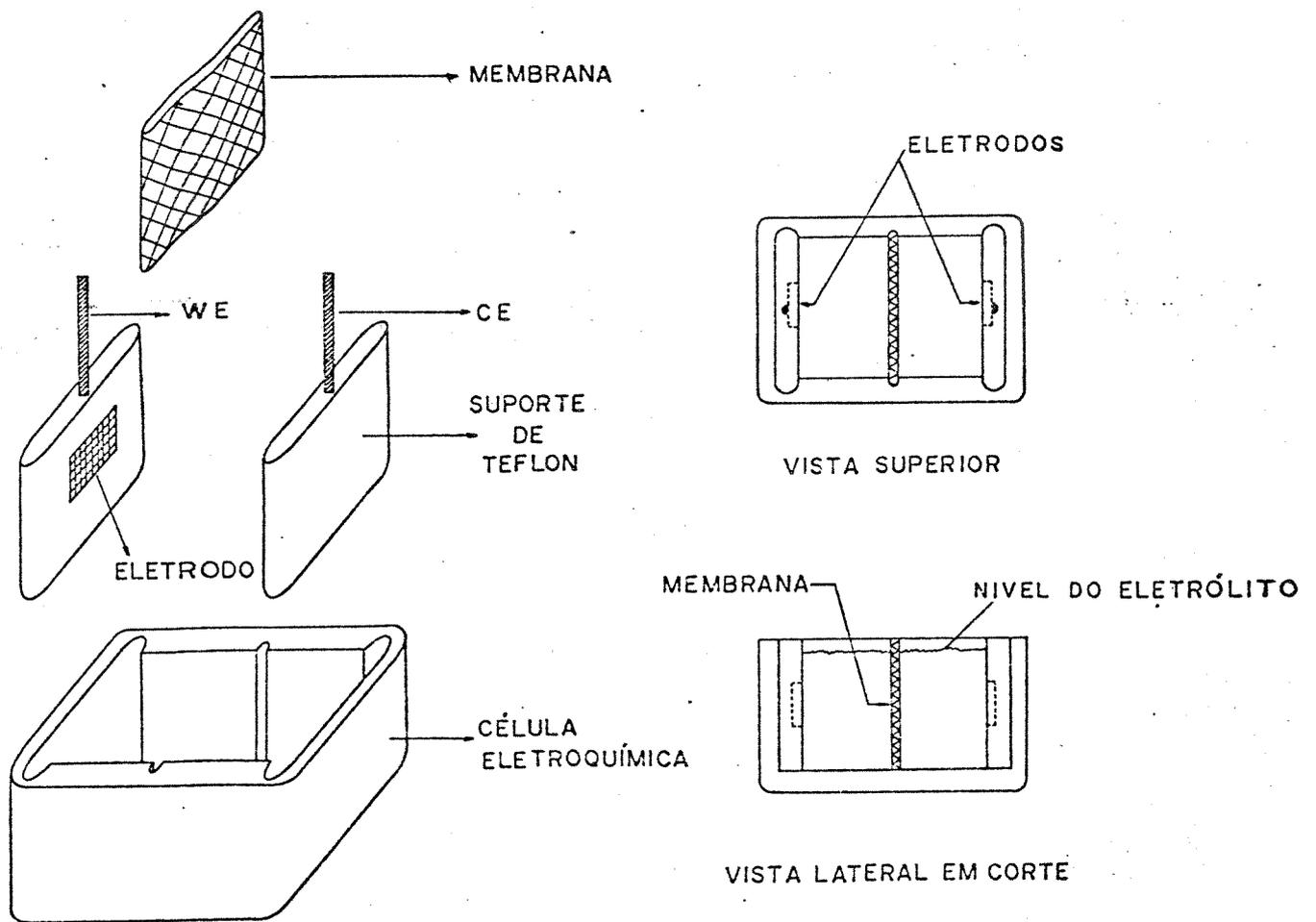


Fig. III.4 - Diagrama Esquemático da Célula Eletroquímica CeL01

Nesta célula, o controle da temperatura não foi eficiente devido a alta densidade de corrente utilizada em algumas medidas (utilizamos densidades de corrente na faixa de $1,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ até $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$) e ao volume de eletrólito ser relativamente pequeno, para dissipar potências da ordem de até $\approx 2,0 \text{ W/cm}^2$.

Para manter um controle de temperatura mais eficiente construímos outra célula, que é uma adaptação da anterior. O volume total de eletrólito foi aumentado para 500 ml, imergindo a célula em um bequer com capacidade para 1 litro de KOH. As características internas da célula, ou seja, 30 cm^3 de volume, eletrodos de $1,0 \text{ cm}^2$ de área e nível da solução 8 mm acima dos eletrodos permaneceram inalteradas. Para obtermos uma distribuição de temperatura homogênea, fizemos uma fileira de orifícios no fundo da célula, paralela a superfície dos eletrodos metálicos e utilizamos convecção forçada para a circulação do eletrólito. A diferença de temperatura entre a superfície dos eletrodos e o centro da célula foi de $0,5^\circ\text{C}$.

Um fator importante na distribuição espacial da temperatura é o diâmetro dos orifícios feitos na célula, com a finalidade de facilitar a convecção do eletrólito. Os orifícios podem fornecer um novo caminho para o fluxo da corrente, aumentando o "volume interno aparente" da célula. Fizemos orifícios com diâmetro de 1mm, cuja contribuição ao caminho percorrido pela corrente pode ser considerado desprezível, pois a resistência elétrica oferecida por orifícios com este diâmetro é muito grande (ver seção IV.2).

Durante estas medidas da componente R_i , o eletrodo de referência foi afastado e aproximado do eletrodo de trabalho. Acrescentamos acima do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo uma barra de teflon, que foi utilizada como guia durante o deslocamento do RE, com o objetivo de manter a ponta do capilar de Luggin voltada exatamente para o centro do WE..

Devido a não uniformidade do campo elétrico, observado quando a distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho excedia 6 mm, novas modificações à célula eletroquímica CEL02 foram necessárias. Acrescentamos imediatamente acima do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo, uma tampa com orifícios para vazão dos gases formados e para a introdução do eletrodo de referência. A área do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo, exposta ao eletrólito, passou a ser de $3,3 \text{ cm}^2$ ($1,0 \text{ cm} \times 3,3 \text{ cm}$). Com esta modificação o "volume interno" da célula passou a ser de 11,50 ml e a barra de teflon usada como guia, para posicionar o eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho, deixou de ser necessária. O desenho da célula eletroquímica Cel03 pode ser visto na figura III.2. Um esquema do sistema experimental com a célula Cel03. pode ser visto na figura III.3.

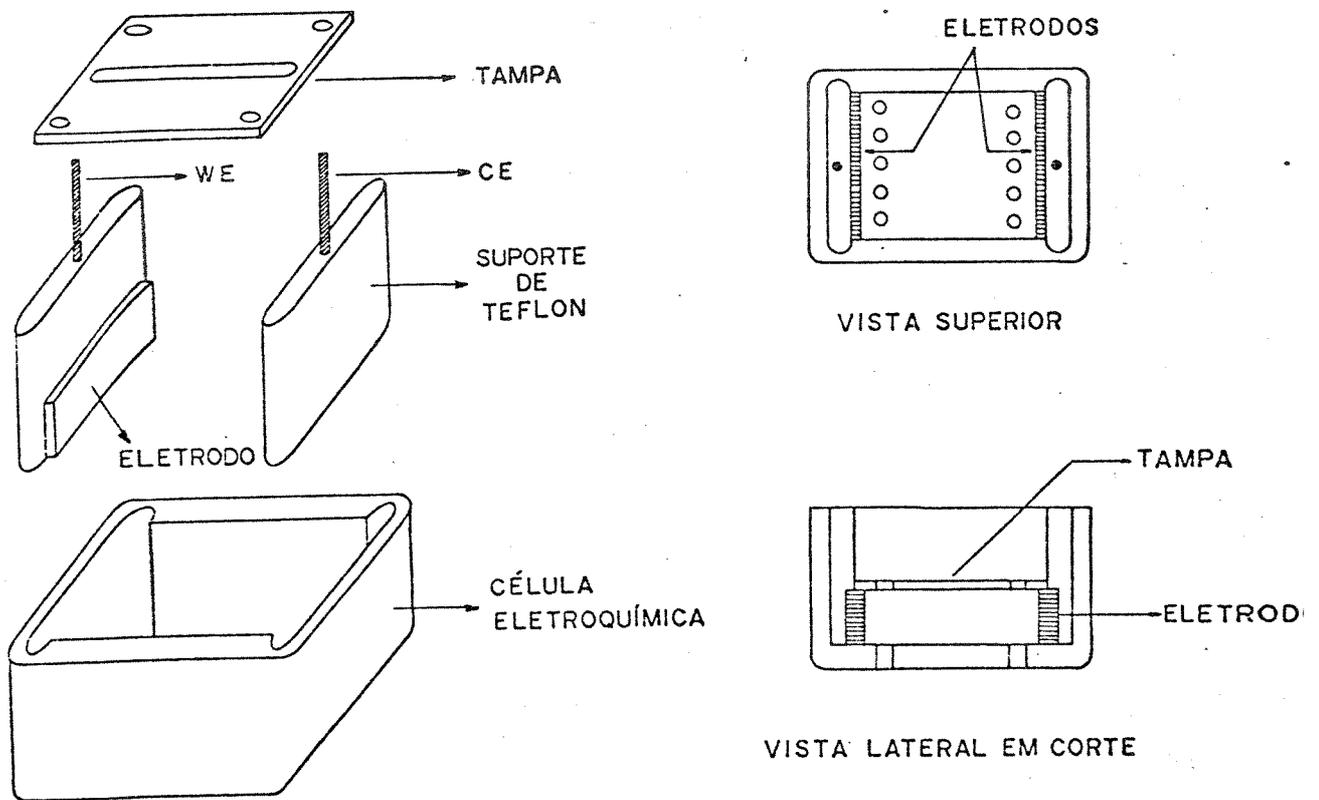


Fig. III.2 - Diagrama Esquemático da Célula Eletroquímica Cel03

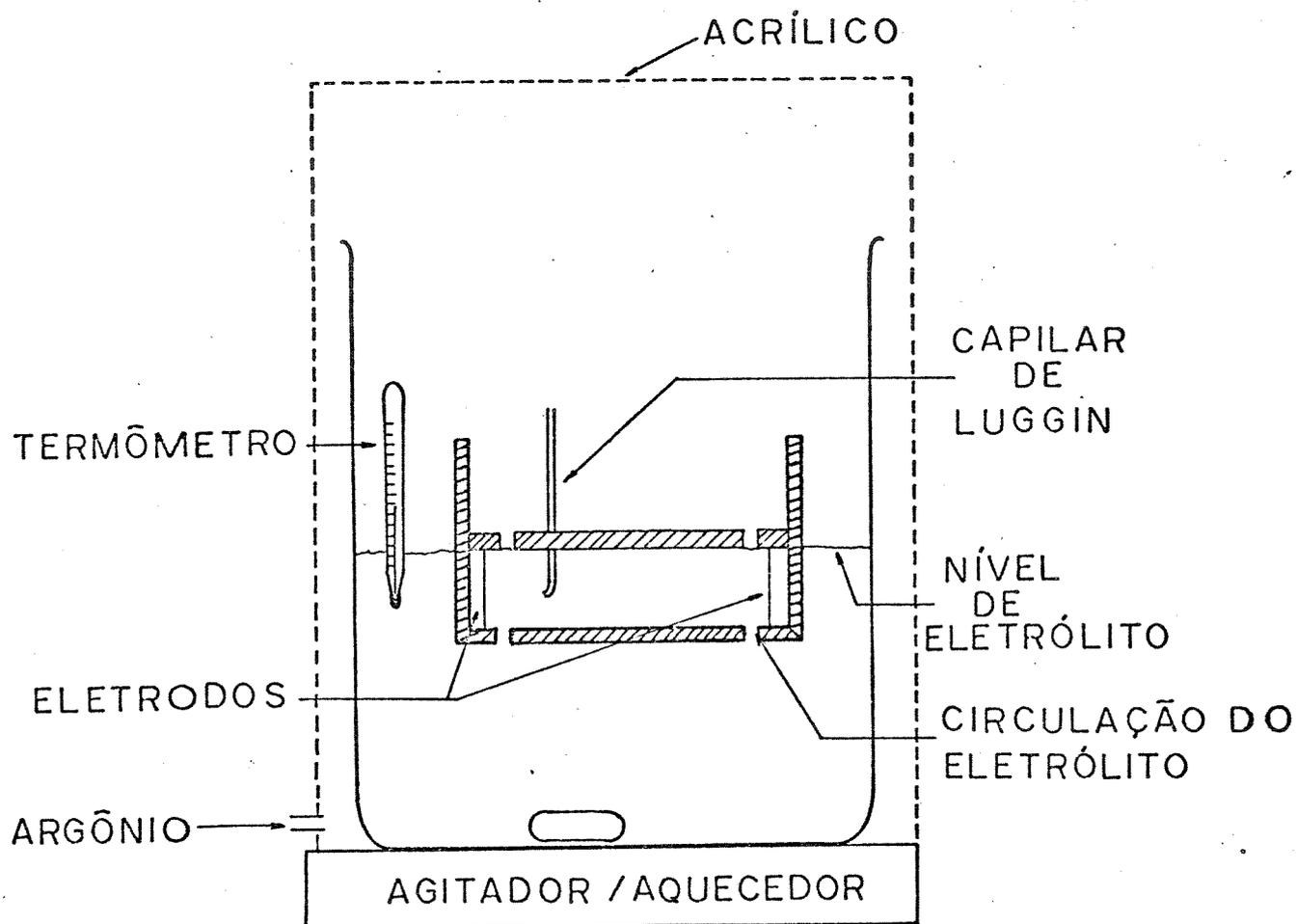


Fig.III.3 - Diagrama Esquemático do Sistema Experimental da Célula Eletroquímica

III.3 - Eletrodos

Nesta seção, apresentamos os detalhes técnicos de construção do eletrodo de trabalho, do contra-eletrodo e do eletrodo de referência.

III.3.1 - Eletrodo de Trabalho e Contra-Eletrodo.

O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo foram torneados de chapas de níquel de 3 mm de espessura. Nas células eletroquímicas CEL01 e CEL02, os eletrodos possuíam $1,0 \text{ cm}^2$ de área exposta ao eletrólito. A partir da célula CEL03 esta área passou a ser de $3,3 \text{ cm}^2$.

O níquel é utilizado na construção dos eletrodos pois apresenta alta estabilidade, é praticamente inerte em meio alcalino e apresenta baixa sobretensão para evolução de O_2 [91], além de ser amplamente empregado em eletrolisadores comerciais. [56-62]

III.3.2 - Preparação dos Eletrodos de Níquel

O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo eram submetidos a rigoroso tratamento eletroquímico antes de iniciar uma nova série de medidas, com a finalidade de garantir condições iniciais semelhantes. Os cuidados no pré-tratamento dado aos eletrodos metálicos devem-se ao fato de ser extremamente difícil examinar a estrutura interfacial de uma superfície sólida, porque há grande dificuldade de reproduzir as superfícies e mantê-las limpas.

Inicialmente o pré-tratamento dos eletrodos metálicos era feito com solventes orgânicos (éter, etanol) e ultra-som. O procedimento que fornece melhores resultados é o descrito abaixo:

a-> Polimento mecânico (lixa 400, 600 mesh), que remove com eficiência a camada de níquel eletrodepositada em ensaios anteriores.

b-> Decapagem eletroquímica em H_2SO_4 , diluído, a quente, por cinco minutos, com densidade de corrente de $1 A/cm^2$. Este procedimento assegura uma superfície livre de resíduos de metal, óleos e outras impurezas.

c-> Polarização catódica, com densidade de corrente de $1,0 \times 10^{-1} A/cm^2$ por 3 minutos. Polarizando o metal catodicamente antes de se fazer o eletrodepósito de níquel, se obtém uma superfície reduzida, livre de óxidos.

d-> Eletrodeposição de níquel, a partir de uma solução de Watts a quente (ver apêndice), por 15 minutos, densidade de corrente de $3,5 \times 10^{-2} A/cm^2$.

III.3.3. - Eletrodo de Referência

Analisamos três tipos de eletrodos para usarmos como referência: o eletrodo de Hg/HgO , que apresentou problemas quanto a velocidade de resposta e definição de sinal; o eletrodo de platina e um eletrodo desenvolvido durante o trabalho

experimental, que combina a estabilidade do eletrodo de Hg/HgO, com a velocidade de resposta de um eletrodo de Platina.

III.3.3.1 - Eletrodo de Hg/HgO

Construímos o eletrodo de Hg/HgO a partir de um tubo de ensaio (pirex) com tampa rosqueada. No fundo do tubo, foi embutido um fio de platina para contato elétrico. Colocamos mercúrio metálico até cobrir o fio de platina e em seguida HgO sobre a camada de mercúrio metálico; finalmente solução de KOH 30% w/w. A figura III.4 mostra uma representação do eletrodo de Hg/HgO. Este eletrodo é acoplado a um capilar de Luggin-Haber; o diâmetro externo da ponta do capilar é de 1,8 mm e o orifício para vazão do KOH foi construído ligeiramente voltado para cima.

Utilizamos um eletrodo de Hg/HgO, acoplado a um capilar de Luggin, como eletrodo de referência por ser um dos poucos eletrodos utilizados em soluções alcalinas. Neste eletrodo ocorre a reação representada pela seguinte equação:



o potencial deste eletrodo é dado pela atividade dos ions OH^- de acôrdo com a equação:

$$E_{\text{Hg/HgO}} = 0,0958 - 0,0592 \log a_{\text{OH}^-}$$

não acrescentando outros ions à célula eletroquímica, que opera

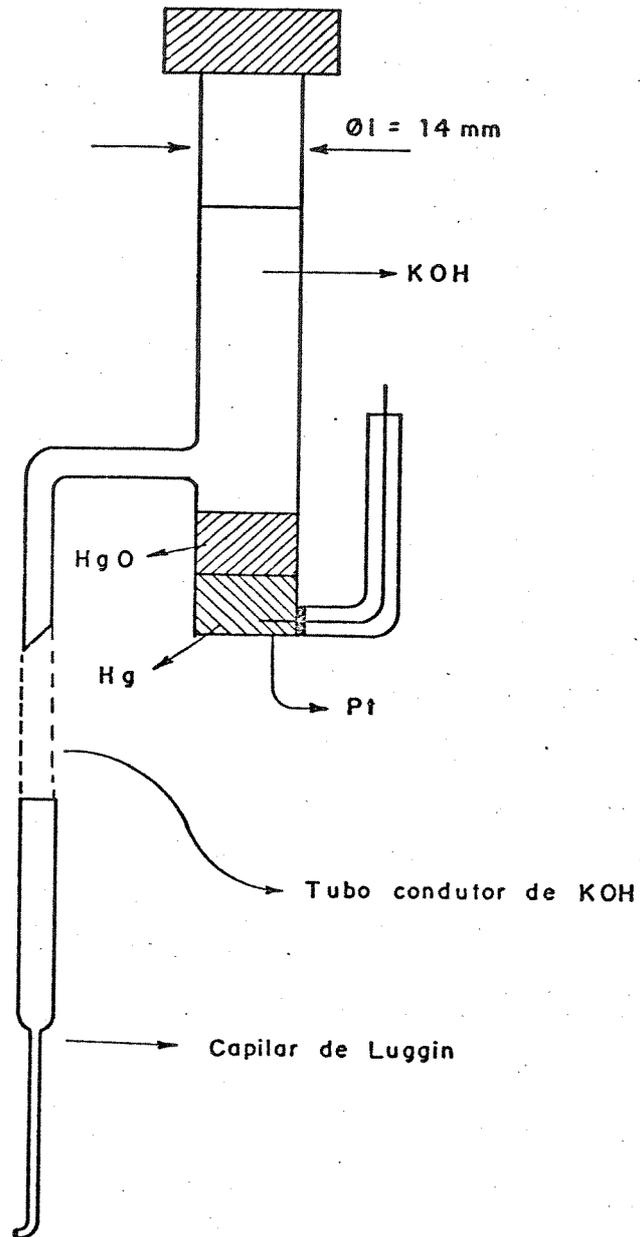


Fig.III.4 - Eletrodo de Hg/HgO

Um eletrodo de Hg/HgO com um capilar de Luggin como mostrado na fig. III.4, apresenta um tempo de resposta maior que 5 μ seg., que é inadequado para as medidas da componente resistiva em células com altas densidades de corrente (≈ 1 A/cm²). [90]

III.3.3.2 - Eletrodo de Platina

Utilizamos a seguir, um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro, encapsulado em um tubo de vidro. O diâmetro externo da ponta do capilar era de 2,0 mm. A ponta de platina exposta ao eletrólito recebeu um depósito de platina, por eletrólise de uma solução aquosa de [91]:

PtCl₃ - 84 g/l

PbNO₃ - 2,5 g/l

Acetato de Chumbo - 1 g/l

utilizando o seguinte procedimento [92]:

(a) O eletrodo de platina deve ser inicialmente lavado com solução sulfocrômica. (b) Em seguida devemos polarizá-lo como cátodo, ajustando a corrente para produzir um fraco desprendimento de H₂, por 5 minutos, na solução aquosa de PtCl₃. (c) Eletrolisar H₂SO₄ diluído, por 15 minutos, com o eletrodo de platina polarizado como cátodo e outro eletrodo de platina como ânodo. (d) Lavá-lo e deixá-lo em água destilada.

III.3.3.3 - O Eletrodo "Combinado"

Com o objetivo de obter um eletrodo de referência que respondesse rapidamente às variações de potencial, vários parâmetros de construção do eletrodo de Hg/HgO foram modificados para se determinar qual a influência no seu tempo de resposta.

Os parâmetros submetidos à análise foram:

1-) Área das interfaces Hg/HgO/KOH. Para este experimento, construímos dois eletrodos de diâmetros internos diferentes: 14 mm e 4 mm.

2-) Tubo condutor de KOH. Para cada eletrodo do item anterior, dois comprimentos diferentes de tubos condutores de KOH foram testados: 10 cm e 40 cm.

3-) Capilar de Luggin-Haber. Vários tipos de capilares foram testados. Apresentamos esquematicamente na figura III.5, os que forneceram melhores resultados.

O procedimento empregado para análise dos itens 1, 2 e 3 acima pode ser enumerado da seguinte forma:

a-) Instalação da célula eletroquímica, com o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo tratados como descrito em III.3.2.

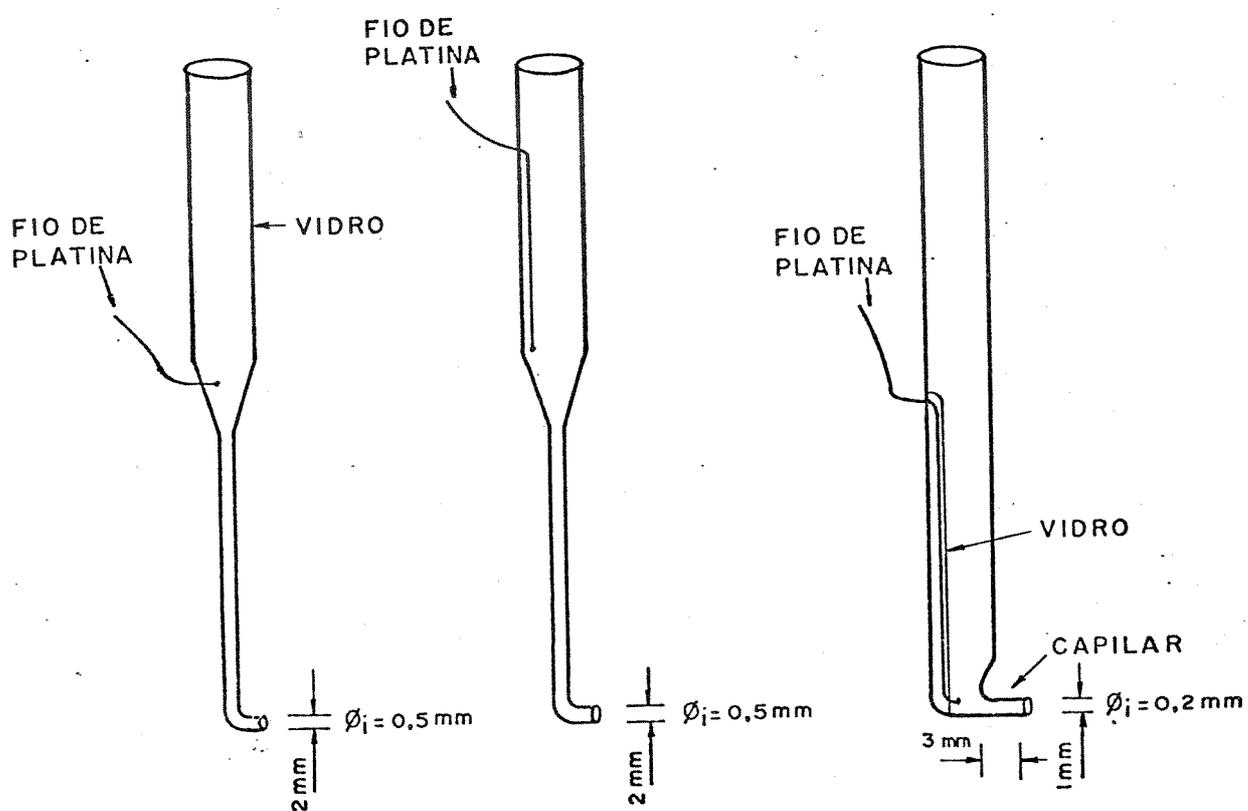


Fig.III.5 - Capilares de Luggin-Haber

b-) Os capilares testados foram colocados em frente e com a ponta voltada para o centro do eletrodo de trabalho. Mantivemos a distância entre ambos fixa em 5 mm.

c-) Aplicamos pulsos de corrente de $3,5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, com amplitude de 2 ms, a cada 100 ms. O tempo para o pulso de corrente alcançar a intensidade desejada é de 300 nanosegundos, que é semelhante ao tempo necessário para a corrente voltar a zero.

d-) Registramos o tempo de resposta (em μs) e observamos as características do sinal obtido. O fio de platina e o eletrodo de Hg/HgO são conectados através de um capacitor que permite a passagem apenas do transiente do sinal elétrico.

III.4 - Sinal Elétrico: Geração e Detecção

O sistema eletrônico de medidas está mostrado na figura III.6. G_1 é um galvanostato e G_2 um gerador de pulsos de corrente. O diodo -D- é utilizado para isolar G_1 de G_2 . O gerador G_2 aplica os pulsos de corrente na célula e a ddp entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é levado através de um cabo coaxial a um amplificador diferencial, conectado a um osciloscópio Iwatsu/SS-5710 (60 MHz).

Utilizamos cabos coaxiais para conectar o gerador e a célula, com a finalidade de minimizar a presença do ruído elétrico e a indutância.

O circuito do gerador de pulsos está mostrado na figura III.7 e consiste em um amplificador operacional CA3140 atuando num transistor "FET" de potencia. A realimentação sobre a resistência de "source" de 1Ω permite o controle da amplitude da corrente através da tensão aplicada a uma resistência de 10K, na entrada do amplificador. A tensão é aplicada por um gerador de pulsos externo, programável, marca Phillips/PM5775. O tempo de resposta do sistema é de 300 nanosegundos para 1A de corrente.

O circuito de aquisição de medidas é mostrado na figura III.8 e consiste de tres amplificadores operacionais montados numa configuração de amplificador diferencial de instrumentação. Os resistores são de precisão 1% e os condensadores são calibrados para minimizar a amplificação do modo comum. A resposta temporal é de $1\mu s$.

As vantagens desse arranjo experimental são: i- a velocidade de resposta, que permite fazer a medida de λ_i 1,5 microsegundos após o momento da interrupção da corrente; ii- o sistema de medidas ser independente do gerador de sinais, diminuindo ruídos e efeitos de indução elétrica nos circuitos; iii- o tempo de duração dos pulsos de corrente, poder ser suficientemente curto para não ocorrer evolução de bolhas dos gases formados.

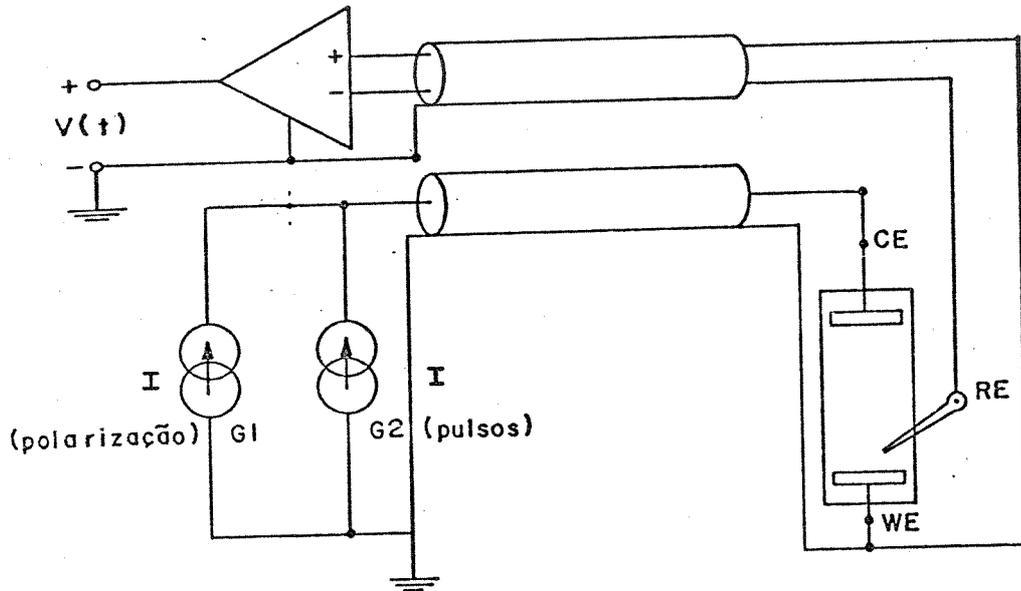


Fig. III.6 - Sistema Eletrônico de Medidas

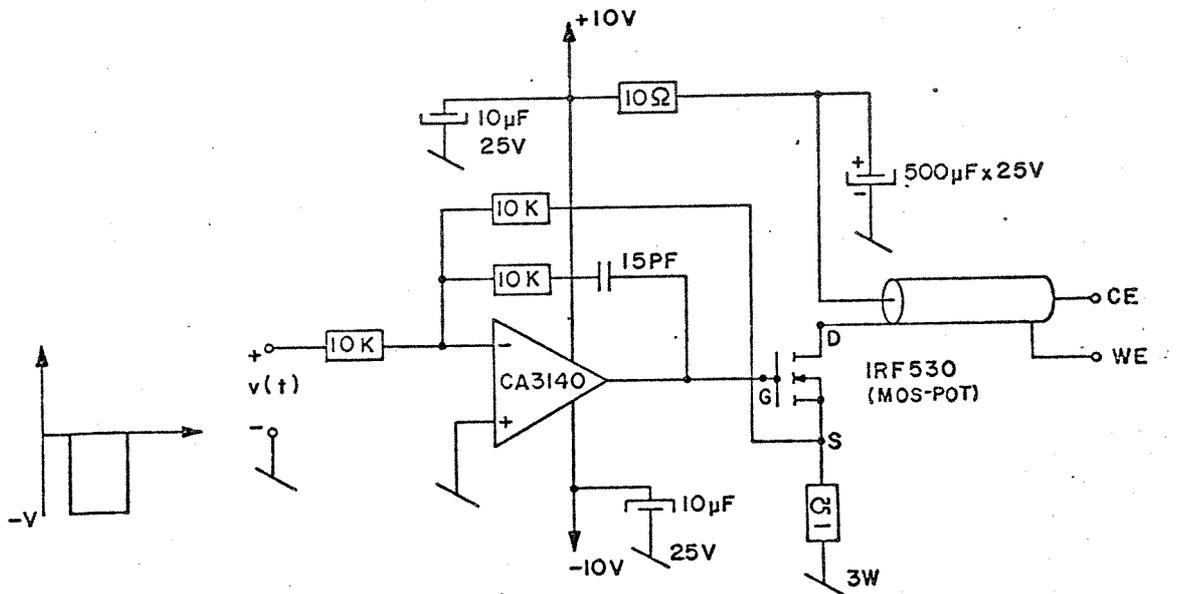


Fig.III.7 - Circuito do Gerador de Pulsos de Corrente

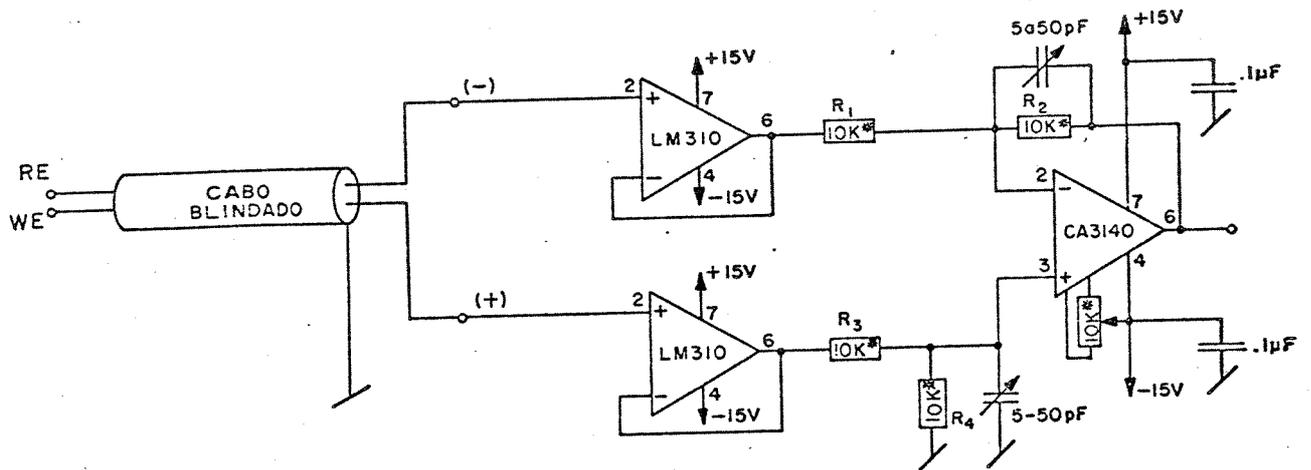


Fig. III.8 - Circuito de Aquisição de Medidas

III.5 - Procedimento para Deteminação da Componente R_L

Após o pré-tratamento dos eletrodos de trabalho e dos contra-eletrodos, estes eram lavados com água destilada e rapidamente imersos em KOH, tomando-se a precaução de os expor ao ar apenas o tempo necessário para transferi-los de uma solução para outra. Instalados então na célula eletroquímica sob atmosfera de argônio, eram ligados às fontes de corrente e ao sistema eletrônico de medidas.

Para medirmos a variação da componente R_L , executamos cinco tipos de experimentos, com os quais determinamos a influência de bolhas na superfície dos eletrodos, a influência de bolhas dispersas no interior da solução, o "envelhecimento" superficial dos eletrodos e o "envelhecimento" dos contatos elétricos. As características de tempo e densidade de corrente utilizados nesses experimentos podem ser resumidas abaixo:

i) Aplicação de pulsos de corrente "longos", da ordem de 2ms a cada 100 ms, com intensidade de $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.

ii) Aplicação de pulsos de corrente "longos" (2 ms / 100 ms) e pulsos "curtos" (2 μs / 100 μs), com intensidade de $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$. Durante a aplicação dos pulsos "curtos" há formação de minúsculas bolhas ($\ll 10 \mu\text{m}$), na superfície dos eletrodos. Devido ao tempo de duração dos pulsos, não ocorre crescimento dessas bolhas por coalescência [76] e elas são eliminadas por

convecção forçada. Com as características de tempo dos pulsos "longos", há crescimento das bolhas por coalescência radial. Não há entretanto, evolução violenta dos gases evoluídos.

iii) Aplicação de pulsos "longos", com as seguintes densidades de corrente: $7,5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$; $1,5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $2,3 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $3,8 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $4,5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $6,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.

iv) Aplicação de pulsos de corrente longos, superpostos à uma corrente DC gerada por uma fonte independente da fonte geradora de pulsos.

v) Aplicação de uma corrente contínua de $5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ e obtenção da componente R_i entre o WE e RE, para duas distâncias intereletrodo (WE/CE): 3mm e 9mm.

A componente R_i foi obtida pela Técnica de Pulsos Periódicos de Corrente. O tempo necessário para o pulso de corrente alcançar o valor de 1 A/cm^2 e estabilizar, é da ordem de 300 nanosegundos, sendo o tempo para a corrente voltar a zero, também igual a 300 ns. As densidades de correntes para os pulsos podiam ser variadas de $1,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ até $1,5 \text{ A/cm}^2$ e a fonte DC pode ser utilizada de $1,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ até $1,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.

III.6 - Influência da Evolução de Bolhas de Gases Sobre a Componente R_i

A influência de bolhas sobre a componente R_i pode ser observada na superfície dos eletrodos e no interior da solução.

O procedimento para a determinação da componente resistiva na superfície dos eletrodos, consistia de: posicionar o eletrodo de referência a várias distâncias do eletrodo de trabalho e graficar a diferença de potencial (WE - RE) obtido (em mV) em função da distância (em mm).

Para determinarmos a influência das bolhas dispersas no interior da solução, medimos a componente R_i com a aplicação de pulsos de corrente, com as seguintes intensidades de corrente (DC) de fundo: $3,0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$; $6,0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$; $1,3 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $2,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$; $2,5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.

III.7 - Comportamento dos Eletrodos em Operação

O procedimento utilizado para determinar o comportamento ("envelhecimento") dos eletrodos e do sistema experimental, com relação a formação de óxidos nas interfaces eletrodo/solução ou nos contactos elétricos, foi:

a-> Determinação da componente R_i para os eletrodos recém-preparados. Em seguida estes eram deixados sob atmosfera de argônio sem passagem de corrente, por um período de 24 horas.

b- > Determinação da componente R_i para os eletrodos recém-preparados. A seguir, fazíamos a determinação da componente R_i do potencial, por períodos de 8 horas com a passagem de corrente contínua de intensidade de $5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$. O sistema era desligado e deixado sob atmosfera de argônio. Após 24 hs., era religado com a mesma corrente DC ($5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$) por 8 hs., e então, determinávamos novamente a componente R_i . A sequência deste procedimento resulta em um ciclo de 48 hs.

III.8. Reagentes

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram:

- KOH - Merck. PA.
- NiSO_4 - Merck. PA.
- NiCl_2 - Merck. PA.
- H_3BO_3 - Merck. PA.
- Hg - Carlo Erba. PA.
- HgO - Riedel-De Haen AG. PA.
- H_2SO_4 - Merck. PA.
- as soluções utilizadas foram preparadas com água

bidestilada.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Otimização dos Componentes Utilizados na Parte Experimental

Nesta seção apresentamos e discutimos os resultados obtidos durante a otimização do sistema experimental. Estes resultados levaram à definição da configuração da célula eletroquímica, dimensões dos eletrodos metálicos e especificações do eletrodo de referência utilizado.

IV.1 - Efeito da Temperatura

Operando a célula eletroquímica Cel01 (fig. III.1), com uma densidade de corrente de 1 A/cm^2 e temperatura inicial do eletrólito igual a 22°C , após uma hora atinge-se o perfil de temperatura mostrado na figura IV.1. Este perfil foi determinado deslocando um termômetro no interior da célula com o auxílio de um micromanipulador xy. A variação de temperatura encontrada entre a região próxima à superfície dos eletrodos e o centro da célula foi de até 15°C . A temperatura deveria ser mantida constante, para que fossem obtidos dados repetitivos, já que a condutividade do eletrólito (KOH) varia de $\approx 0,6 \text{ S/cm}$ a 18°C até $\approx 1,5 \text{ S/cm}$ a 80°C [91] e a velocidade das reações eletroquímicas envolvidas é uma função logarítmica da temperatura.

Obtivemos um controle de temperatura mais eficiente, aumentando o volume de eletrólito e utilizando convecção forçada proporcionada por um agitador magnético. Imergimos a célula em um becker com KOH, para aumentar a quantidade de eletrólito, sem alterarmos suas características internas. A variação de temperatura obtida após estas modificações foi de $0,5^{\circ}\text{C}$.

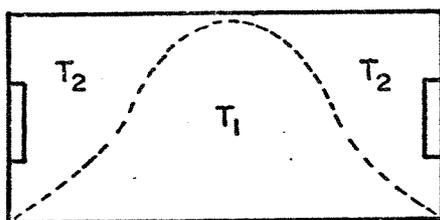


Fig. IV.1 - Perfil de Temperatura Para a Célula Eletroquímica Cel.01 (vista lateral em corte), Após Uma Hora de Operação, com Densidade de Corrente igual a 1 A/cm^2 . $T_2 - T_1$ pode chegar a 15°C .

 IV.1.2 - Influência do Diâmetro dos Orifícios na Resistência Interna da Célula Eletroquímica

Para uma célula sem orifícios (mostrada na fig.III.1), a resistência (R) oferecida à passagem de corrente é proporcional à distância entre os eletrodos e inversamente proporcional à área destes:

$$R = \rho \cdot l / s$$

onde ρ = resistividade da solução de KOH.

l = distância entre os eletrodos.

s = área do eletrodo exposta ao eletrólito.

utilizando para cálculo as dimensões da célula Cel03:

$$l = 35 \text{ mm}$$

$$s = 330 \text{ mm}^2$$

teremos:

$$R = 0,106 \cdot \rho / \text{mm}$$

Para uma célula com orifícios, além do caminho original, temos o caminho acrescentado pelos orifícios. Assumindo para fins de cálculo o menor percurso possível e furos circulares, teremos:

$$R' = \rho \cdot l / N\pi r^2$$

onde ρ = resistividade da solução de KOH.

l = caminho percorrido pela corrente.

r = raio de circunferência do orifício.

N = número de orifícios.

sendo: l = 69 mm

r = 0,5 mm

N = 05

teremos:

$$R' = 17,6 \cdot \rho / \text{mm}$$

$$R' = 166 R$$

a resistência oferecida por orifícios pequenos (R') é muito grande em relação à resistência oferecida pelo caminho original da célula eletroquímica (R), portanto as perdas relativas à corrente que fluirá pelos orifícios podem ser consideradas desprezíveis. A figura IV.2 representa o acréscimo ao caminho percorrido pela corrente para uma célula com orifícios.

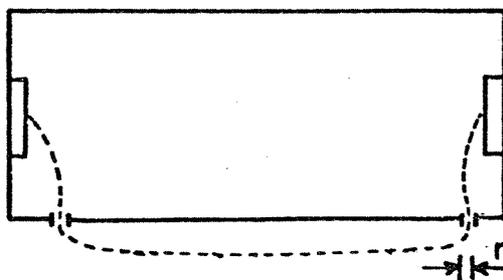


Fig. IV.2 - Representação do Acréscimo ao Caminho Percorrido Pela Corrente para uma Célula com Orifícios.

IV.1.3 - Efeito da Não Uniformidade das Linhas de Campo

O gráfico da figura IV.3, mostra a componente R_i em função da distância do eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho, para a célula Cel01 (fig. III.1). Há uma mudança na inclinação da curva, a partir da distância de 6 mm. Esta diminuição aparente no potencial pode ser atribuída à diminuição da densidade de corrente quando o eletrodo de referência é afastado do eletrodo de trabalho. No centro da célula entre o WE e o CE, a densidade de corrente é menor que próximo a eles. A figura IV.4 mostra uma representação das linhas de corrente e equipotenciais para a célula Cel01.

Nas bordas dos eletrodos metálicos, a corrente também não é uniforme; se o deslocamento do eletrodo de referência não for perpendicular ao centro do eletrodo de trabalho, incorreremos em erro na obtenção das medidas. O exato posicionamento do eletrodo de referência no centro do eletrodo de trabalho foi obtido com a instalação de uma barra de teflon acima da célula, entretanto, o efeito de não uniformidade nas linhas de corrente não pode ser corrigido. A solução para este problema foi a construção da Cel03.

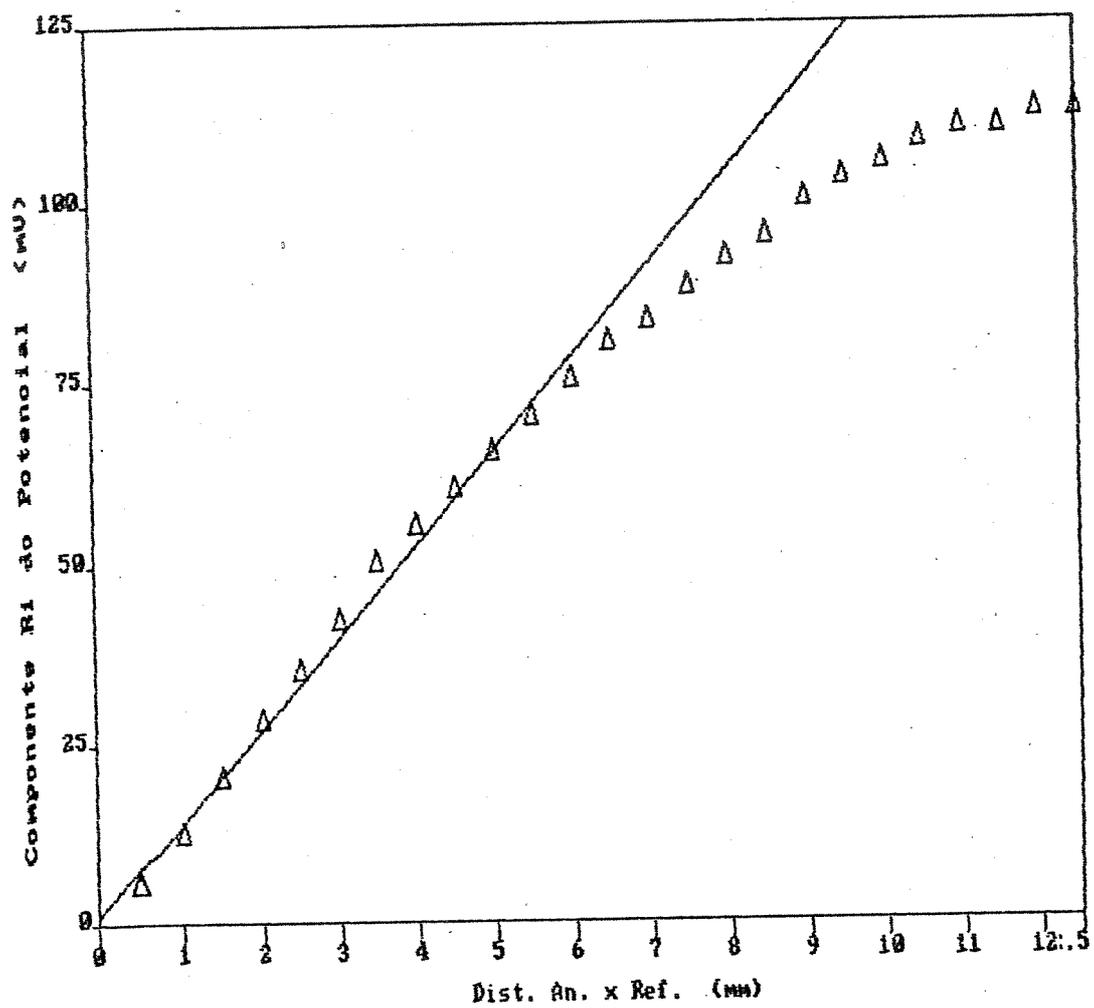


Fig. IV.3 - Componente R_1 do Potencial do WE - RE em função da Distância entre ambos, para a Célula Cel.01

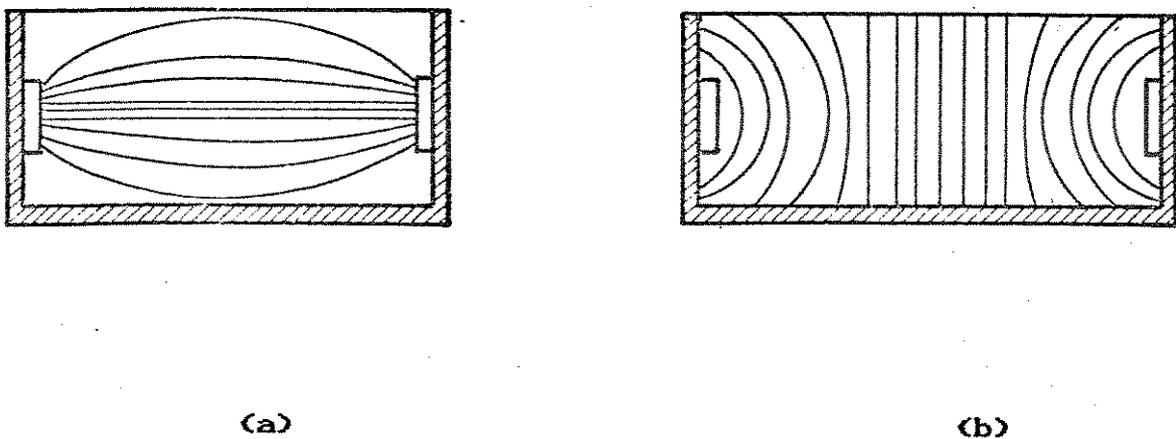


Fig. IV.4 - Representação das (a) Linhas de Corrente e (b) Equipotenciais para a Célula Cel.01 (Vista Lateral em Corte).

A figura IV.5, mostra uma representação das linhas de corrente e equipotenciais para a célula Cel.03 (mostrada na fig.III.2). O gráfico da variação da componente R_i em função da distância entre o WE e o RE, para esta nova célula está mostrado na figura IV.6. Por este gráfico podemos observar que nesta célula R_i é função linear da distância. Isto porque, com o aumento da área dos eletrodos de níquel e a incorporação de uma tampa imediatamente acima do eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, a célula passou a ser um paralelepípedo com um volume interno e, conseqüentemente, secção transversal constantes.

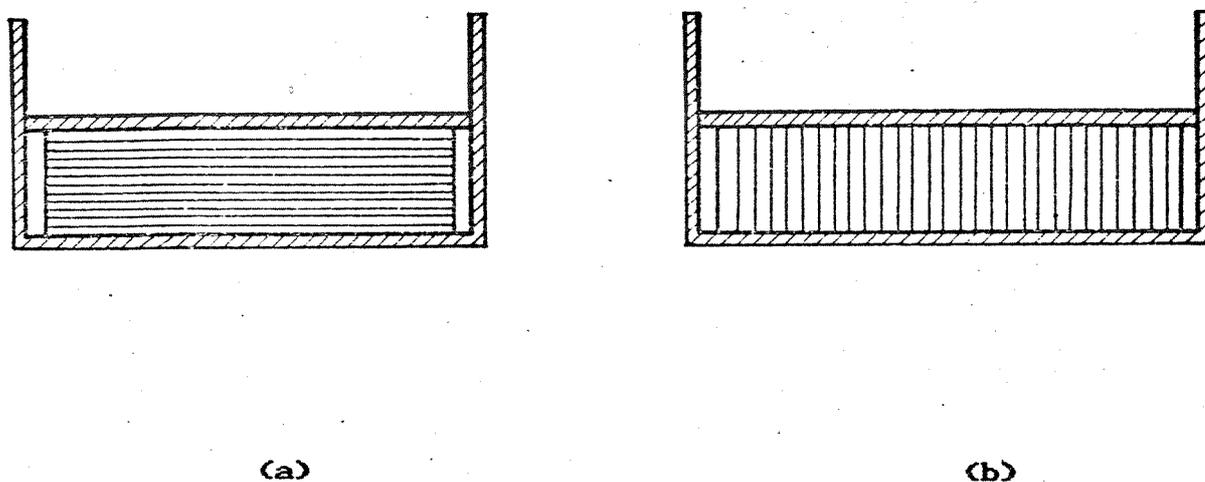


Fig. IV.5 - Representação das (a) Linhas de Corrente e (b) Equipotenciais para a Célula Cel.03 (Vista Lateral em Corte).

O acréscimo da tampa à célula eletroquímica, também corrigiu o efeito de variação de κl com o nível de eletrólito no interior da célula. A resistência interna (R), é proporcional a l/s (onde l é a distância entre os eletrodos e s a área) como a área passou a ser constante, R cresce com l . Uma vista superior da tampa pode ser observada na figura III.2.

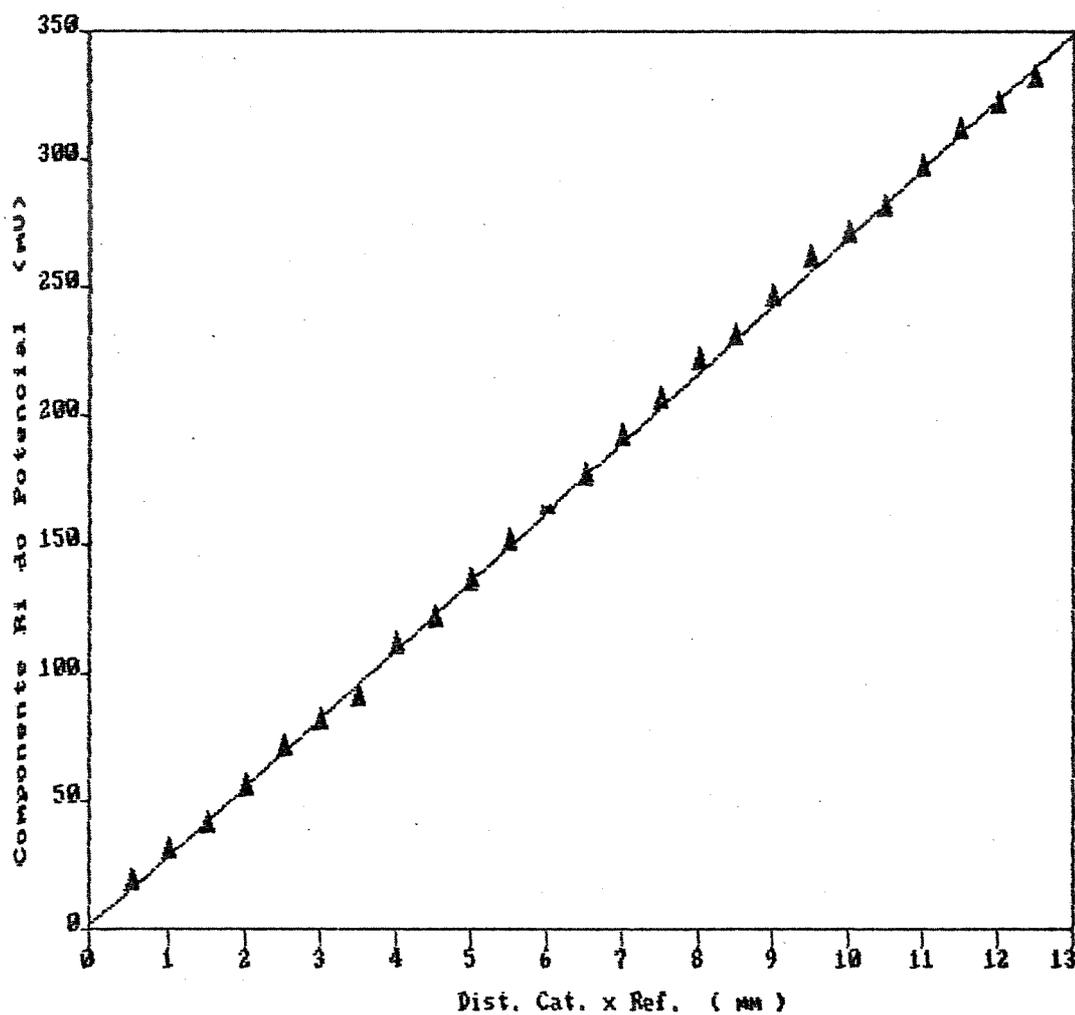


Fig. IV.6 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em função da distância entre ambos, para a CeL03.

IV.1.4 - Otimização dos Eletrodos

Nesta seção discutiremos a otimização do eletrodo de Hg/HgO e os fatores limitantes para sua utilização como eletrodo de referência em nosso trabalho, propondo um novo eletrodo que possa ser empregado em situações onde a medida de variações rápidas ($\approx 1,5 \mu\text{s}$) de potencial são necessárias.

IV.1.4.1 - O Efeito Sombra

Para a determinação do potencial de um eletrodo sem a contribuição da componente R_i , geralmente, se utiliza um capilar que é colocado próximo ao eletrodo de trabalho, atuando como uma ponte salina e fazendo o contato elétrico entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Este capilar recebe o nome de "capilar de Luggin" [78].

No gráfico da figura IV.07, obtido com a célula CeL01 e um RE com capilar de $\varnothing_{\text{ext.}} = 3,0 \text{ mm}$, podemos observar que há uma diminuição no potencial a medida que a distância o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência diminui. Nós admitimos que esta diminuição no potencial ocorre porque o eletrodo de referência muito próximo do eletrodo de trabalho, bloqueia parte da área deste último, impedindo o fluxo normal da corrente entre esta área do eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Na figura IV.08 e IV.09, podemos observar a representação das linhas de campo entre os eletrodos de trabalho e de referência, quando estes estão próximos.

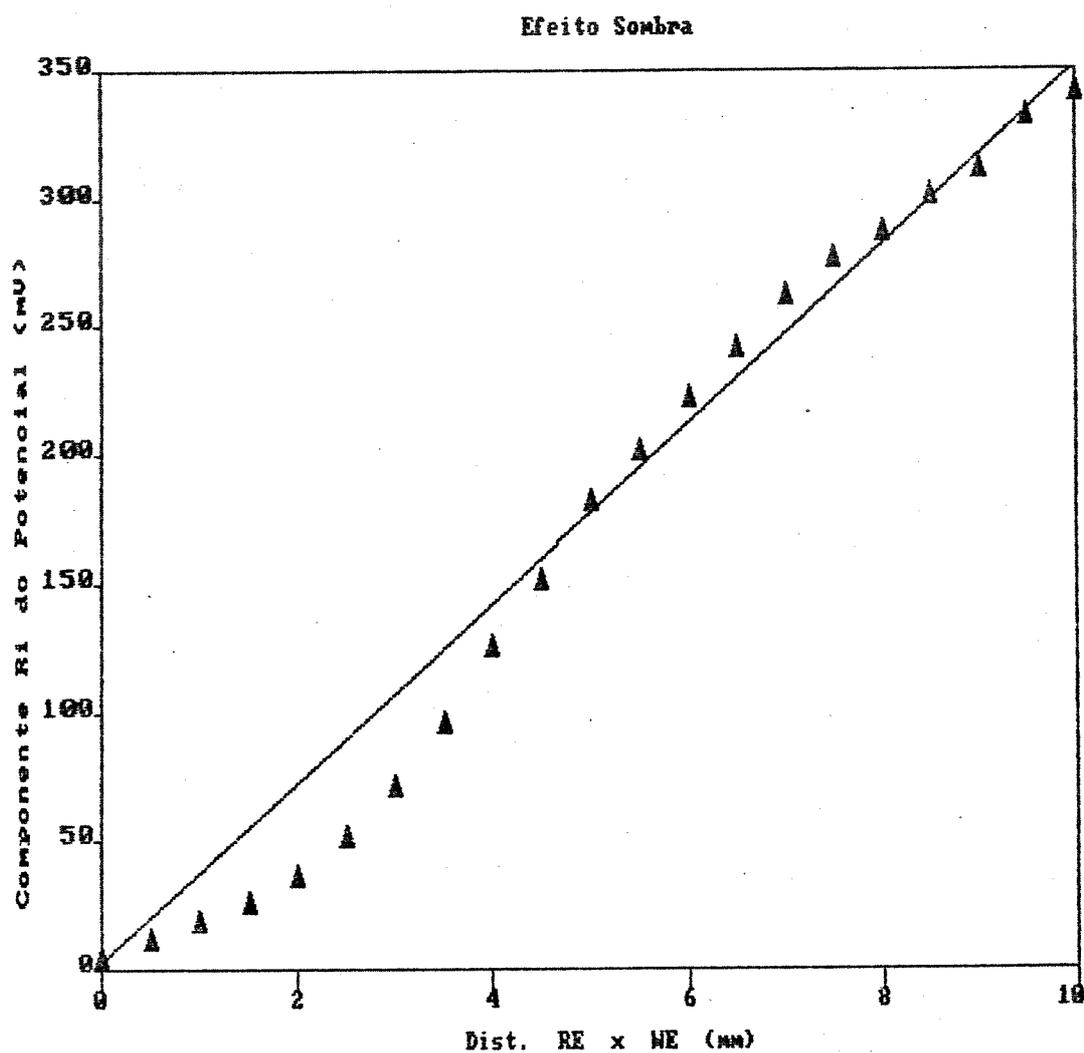


Fig. IV.7 - Componente R_i do Potencial do WE - RE em função da distância entre ambos, mostrando o Efeito Sombra do RE para um Capilar de 3 mm de $\varnothing_{ext.}$ na Célula CeL01.

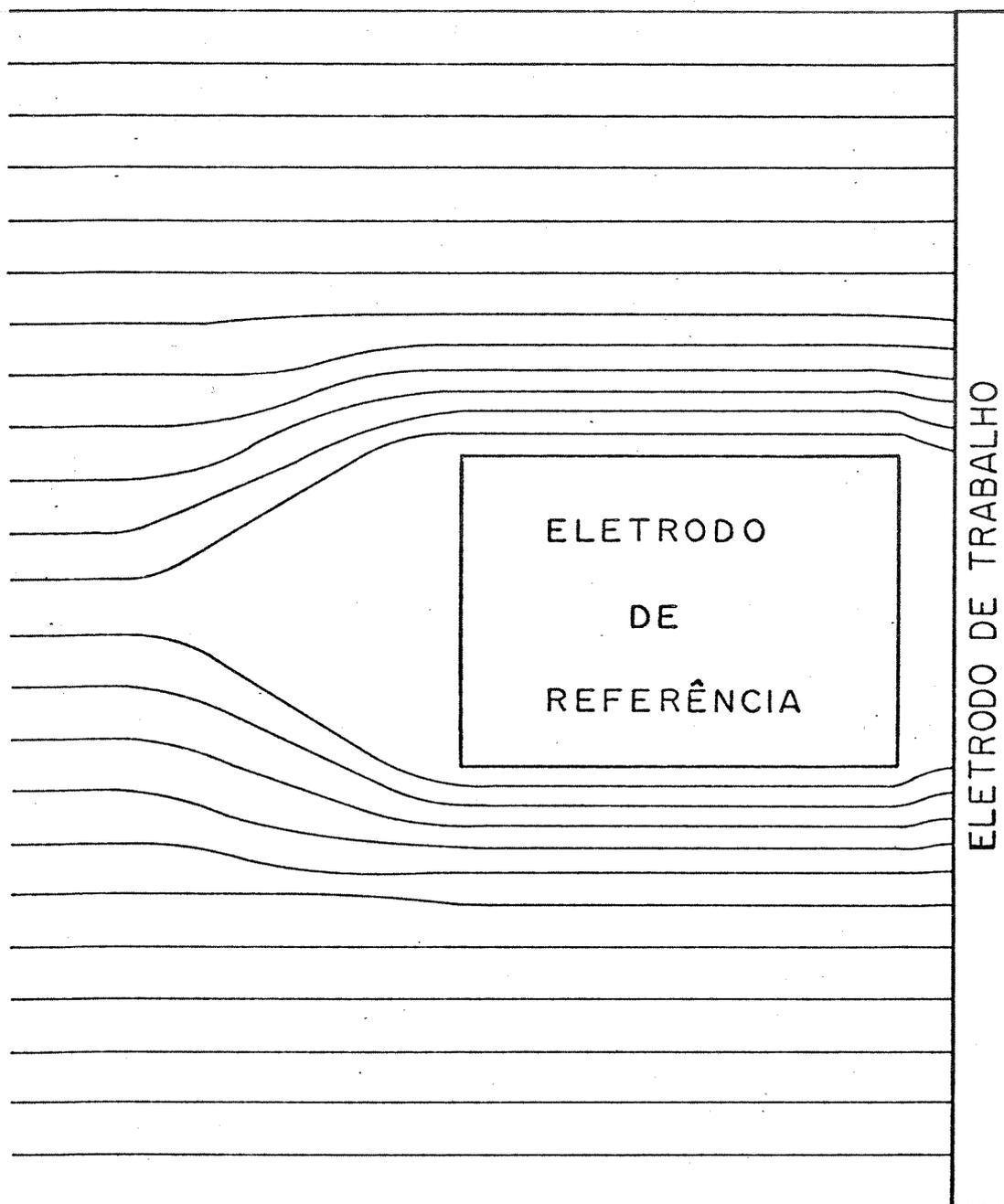


Fig. IV.8 - Representação das Linhas de Corrente para o Conjunto Eletrodo de Trabalho/Eletrodo de Referência, quando próximos. O fluxo de corrente na região entre o RE e o WE é diminuído, logo a componente \mathcal{R}_i nesta região é menor.

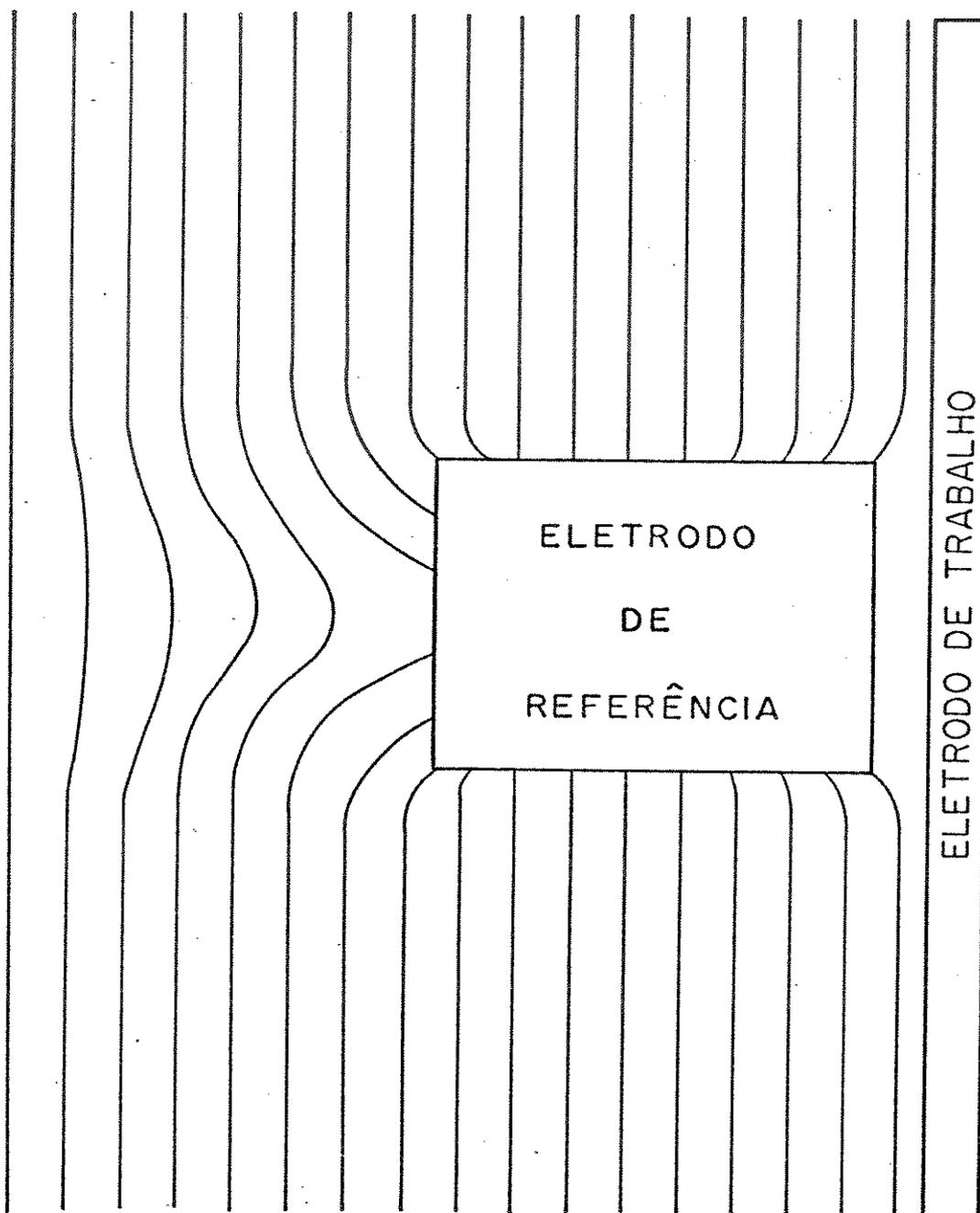
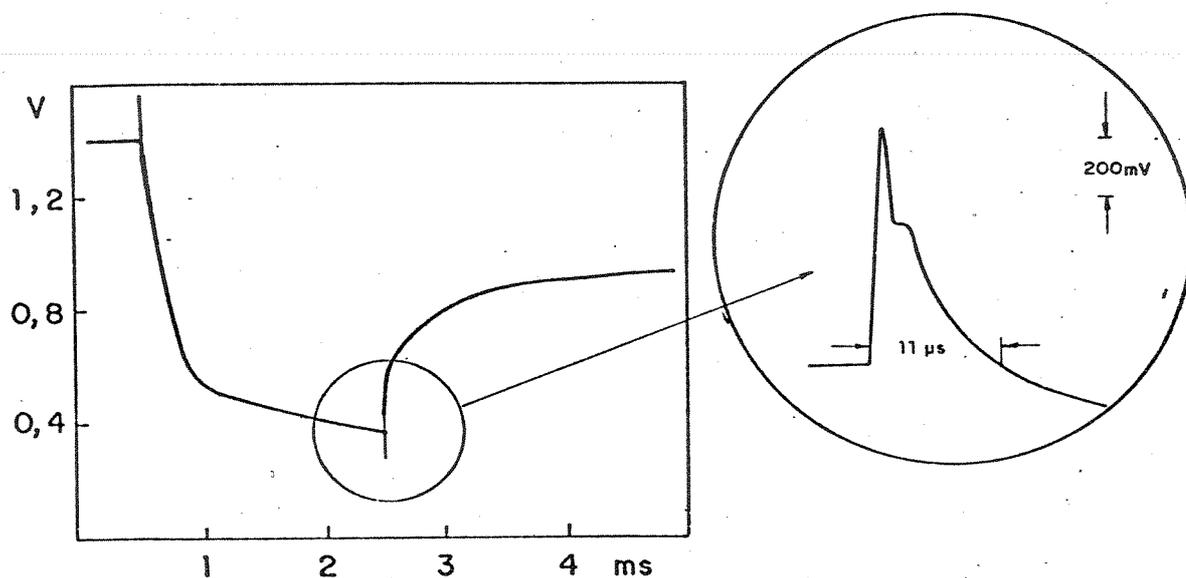


Fig. IV.9 - Representação das Equipotenciais para o Conjunto Eletrodo de Trabalho/Eletrodo de Referência.

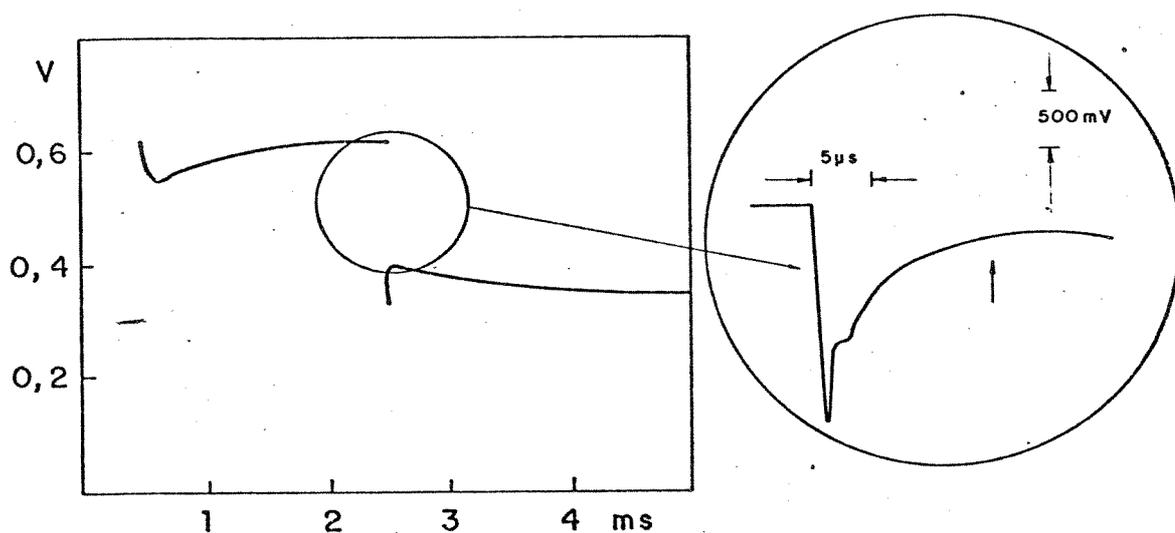
Para minimizar o efeito sombra, tomamos a precaução de utilizar capilares com diâmetros externos sempre iguais ou inferiores a 2,0 mm, valor este determinado pela espessura do tubo de vidro utilizado. Analisando as curvas experimentais (fig.IV.7) observamos que o efeito sombra é mais intenso para distâncias menores que 1,5 vezes o diâmetro do capilar. A medida do potencial deve ser feita, portanto, além deste limite.

IV.1.4.2 - Fatores Determinantes do Tempo de Resposta do Eletrodo de Hg/HgO

Um eletrodo de Hg/HgO usual, mostrado na fig. III.6, apresenta um tempo de resposta da ordem de 12 μ s, que é muito alto para medidas que utilizem a técnica de interrupção de corrente, para correntes altas (1 A/cm^2). O sinal observado na tela do osciloscópio não apresenta uma boa definição (o decaimento rápido não pode ser separado visualmente do decaimento mais lento) e é inadequado para nossas medidas da componente R_L , como pode ser observado na figura IV.10. Por outro lado, usando-se como eletrodo de referência um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro encapsulado em um tubo de vidro observa-se um tempo de resposta muito mais curto (da ordem de $\approx 1,5 \mu$ s), como pode ser visto na Fig. IV.11. As medidas com este eletrodo fornecem uma excelente separação dos sinais. Um eletrodo de platina, entretanto, não pode ser considerado um eletrodo de referência já que só detecta variações rápidas de potencial [81]. Outra dificuldade operacional do eletrodo de platina, é a retenção de pequenas bolhas de H_2 e O_2 , que provoca erros nas medidas.

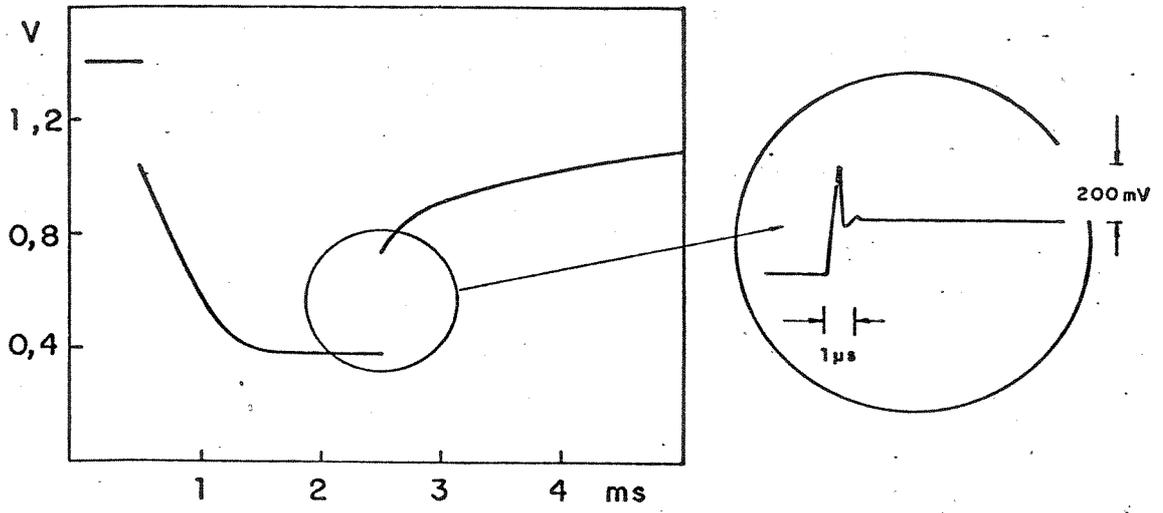


-a-

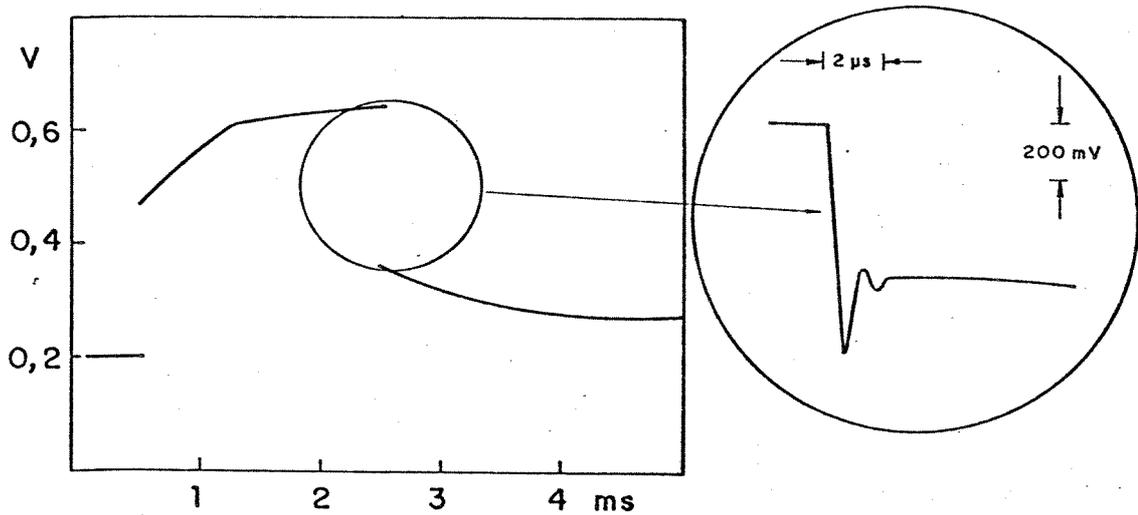


-b-

Fig. IV.10 - Representação do Sinal Observado no Osciloscópio, usando-se um Eletrodo de Referência de Hg/HgO convencional. a) cátodo - b) ânodo.



-a-



-b-

Fig. IV.11 - Representação do Sinal Observado no Osciloscópio, usando-se o Eletrodo de Platina. a) cátodo - b) ânodo.

Para determinarmos quais são os parâmetros determinantes do tempo de resposta de um eletrodo de Hg/HgO convencional (fig. IV.10) e obtermos um eletrodo de referência com um tempo de resposta adequado a medidas da componente R_L em eletrodos com alta densidade de corrente [90] realizamos os experimentos descritos em III.3.3.3. Nestes experimentos são utilizados dois tubos condutores de KOH, com comprimentos diferentes (10 e 40 cm), compartimentos de Hg/HgO/KOH, com diâmetros de 04 e 14 mm e diferentes capilares de Luggin. Com a combinação destes parâmetros obtivemos eletrodos de referência cujo sinais de resposta estão mostrados nas figuras de IV.12 a IV.21. Na tabela IV.1, estão resumidos os resultados obtidos com este procedimento.

As modificações introduzidas na configuração do eletrodo de referência, foram baseadas no esquema da figura IV.22, que mostra o circuito equivalente do eletrodo de Hg/HgO e da entrada do amplificador operacional; $C_{Hg/HgO}$ representa a capacitância da interface mercúrio / óxido de mercúrio. C_{AO} e R_{AO} representam a capacitância e resistência de entrada do amplificador operacional, respectivamente; e $R_{elett.}$, a resistência do eletrólito dentro do tubo capilar.

A definição dos sinais e o tempo de resposta obtido usando-se os eletrodos de Hg/HgO com as diversas modificações acrescentadas, foram melhores que as obtidas com o eletrodo de Hg/HgO convencional (ver tabela IV-1). Estes tempos de resposta são, entretanto, maiores que os obtidos usando-se um eletrodo de

Hg/HgO com o contacto elétrico feito por um tubo de diâmetro interno de 2 mm (fig.IV.12), ou com um eletrodo de platina (fig.IV.11).

Da tabela IV.1 e das figuras IV.10 e IV.11 e de IV.12 a IV.21, concluímos que a combinação de um capilar de Luggin com um fio de platina permite obter eletrodos com tempos de resposta de microsegundos. Disto resulta uma definição que permite a separação visual (na tela do osciloscópio) dos efeitos de decaimento quase instantâneo (resistivo) e decaimento mais lento (descarga da dupla camada).

A utilização de um eletrodo de Hg/HgO com um tubo de diâmetro interno de 2,0 mm, ao invés de um capilar de Luggin usual, demonstrou que o fator determinante no tempo de resposta do circuito de detecção é a resistência elétrica oferecida por um tubo estreito, semelhante ao capilar. Isto pode ser entendido, se observarmos a figura IV.22, que mostra os componentes geradores do sinal medido. A cada chaveamento da corrente, uma f.e.m. é gerada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e percorre o circuito representado por esta figura. Experimentalmente determinamos que a capacitância do eletrodo de Hg/HgO não é o fator determinante do tempo de resposta do eletrodo de referência (ver tabela IV-1). Isto está de acordo com o fato de ser a capacitância de uma interface metal/liquido aproximadamente 15 microFarads por cm^2 e a área do eletrodo utilizado de $1,2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$. O tempo de resposta do circuito de

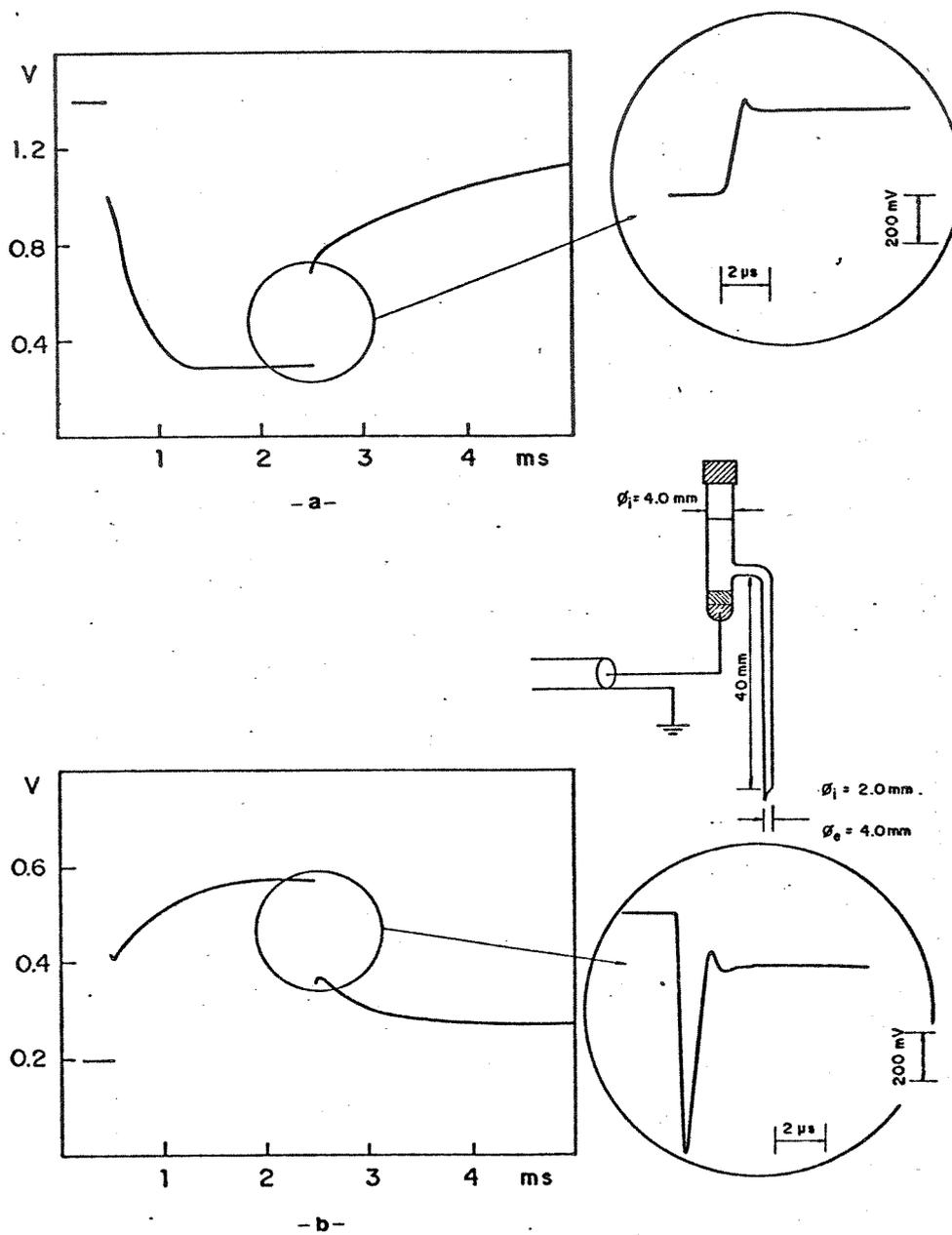


Fig. IV.12 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência de Hg/HgO sem o capilar de Luggin, com um tubo de diâmetro interno igual a 2,0mm. a) cátodo - b) ânodo.

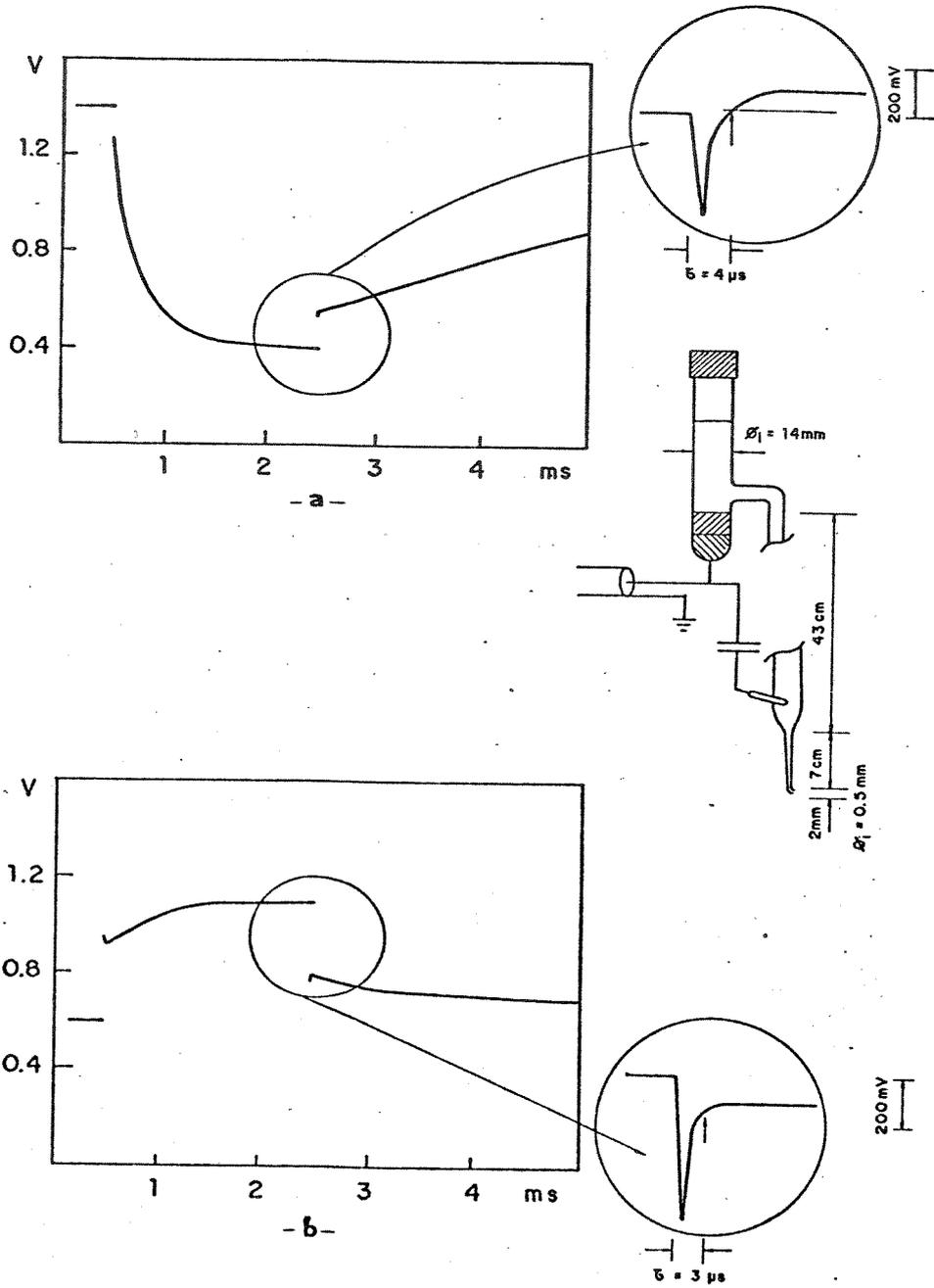
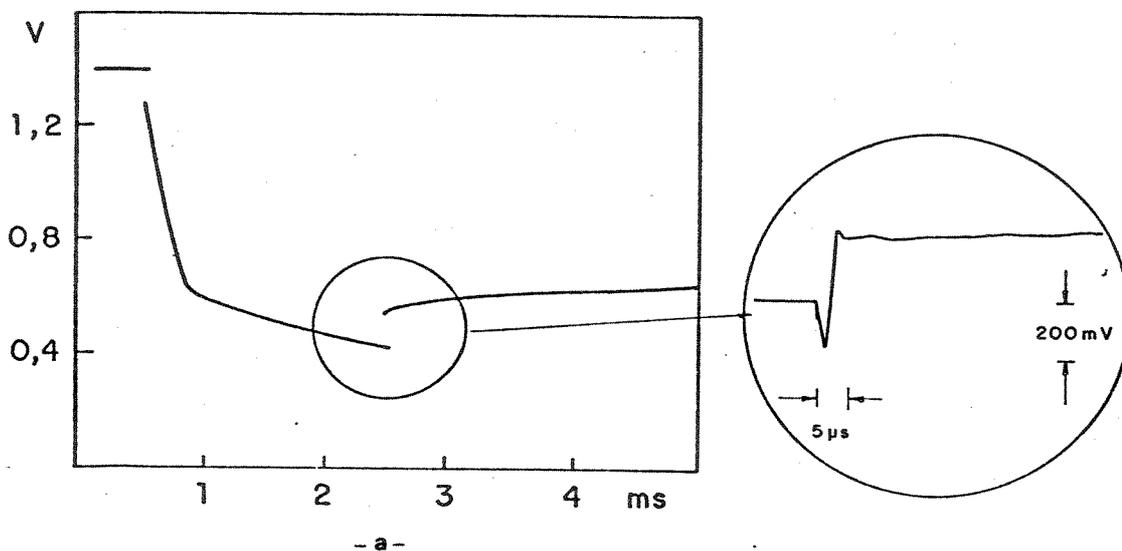
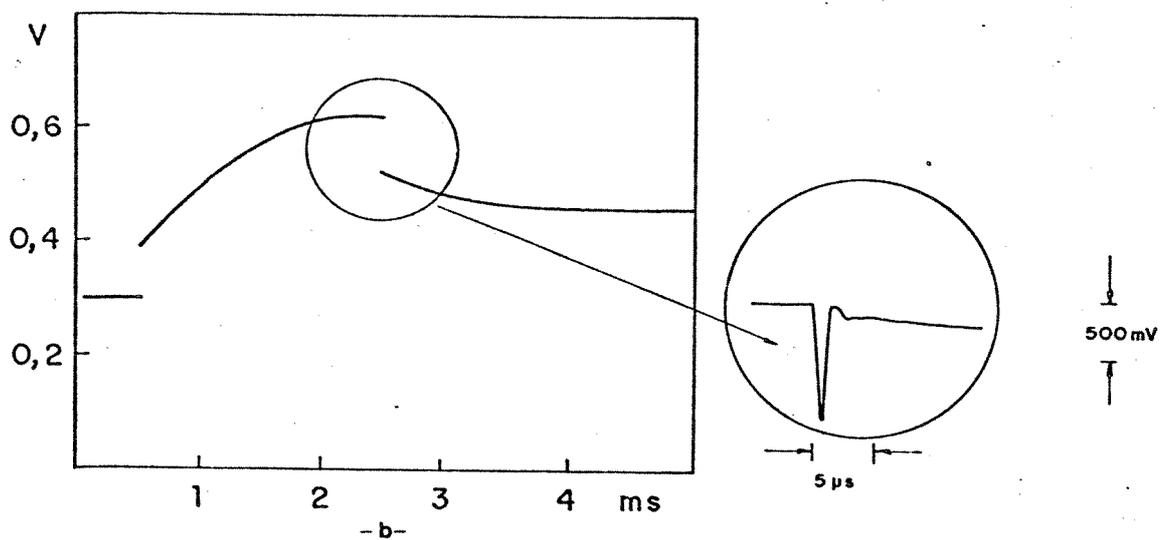


Fig. IV.13 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 14mm, fio de platina de 1mm, tubo condutor de KOH de 10cm. a) cátodo - b) ânodo.



- a -



- b -

Fig. IV.14 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 14mm, fio de platina de 3mm, tubo condutor de KOH de 10cm. a) cátodo - b) ânodo.

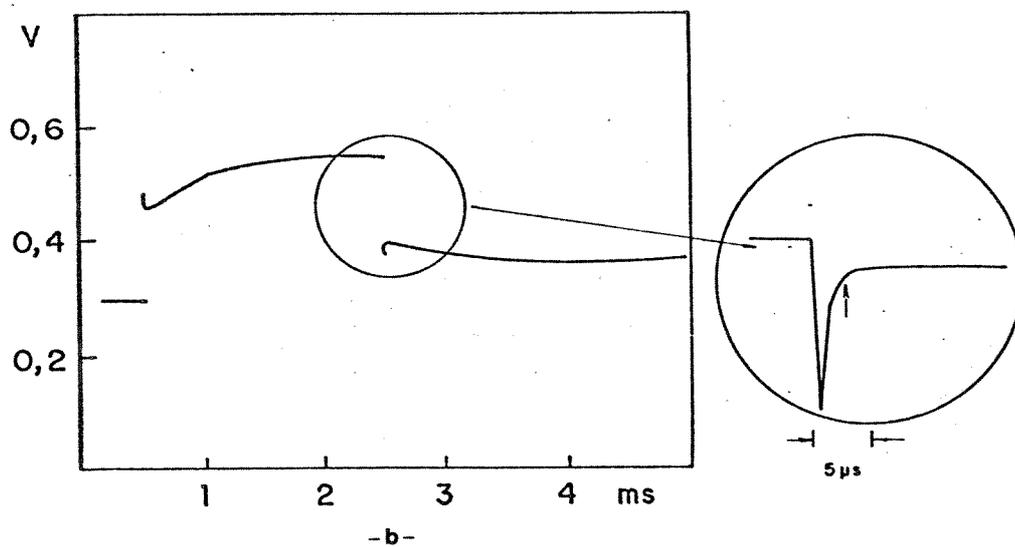
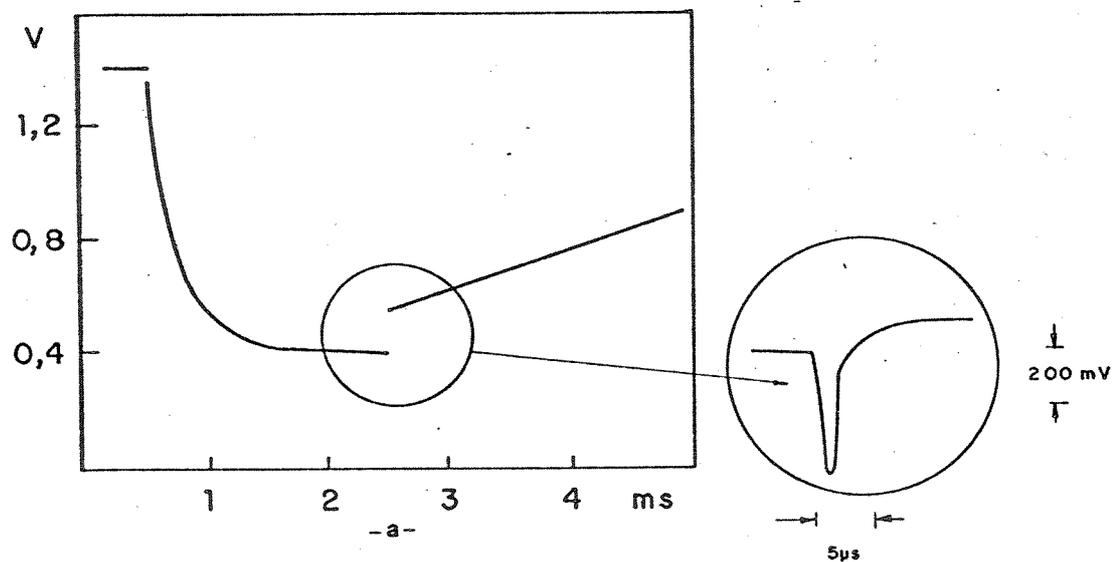
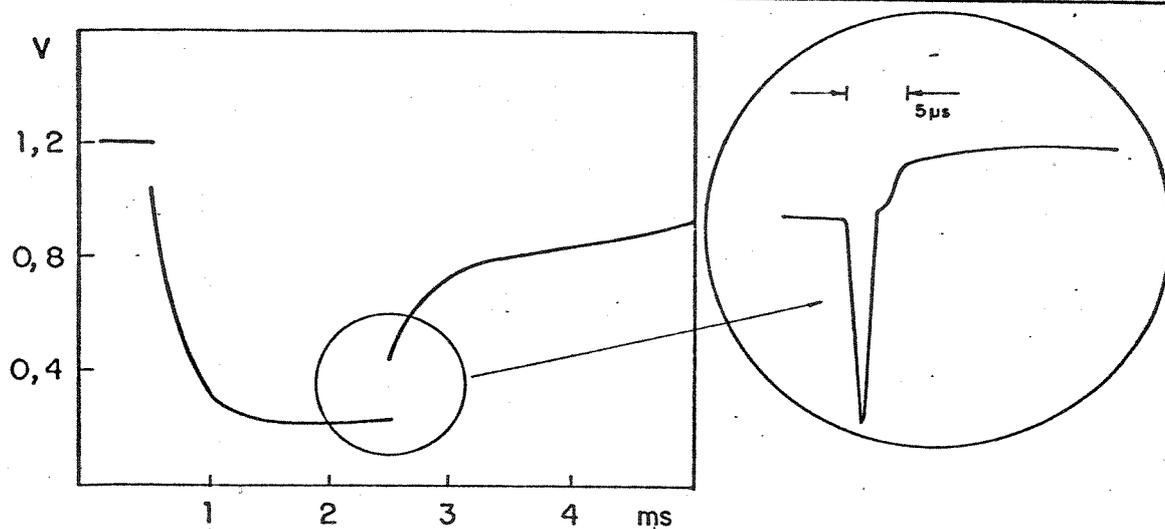
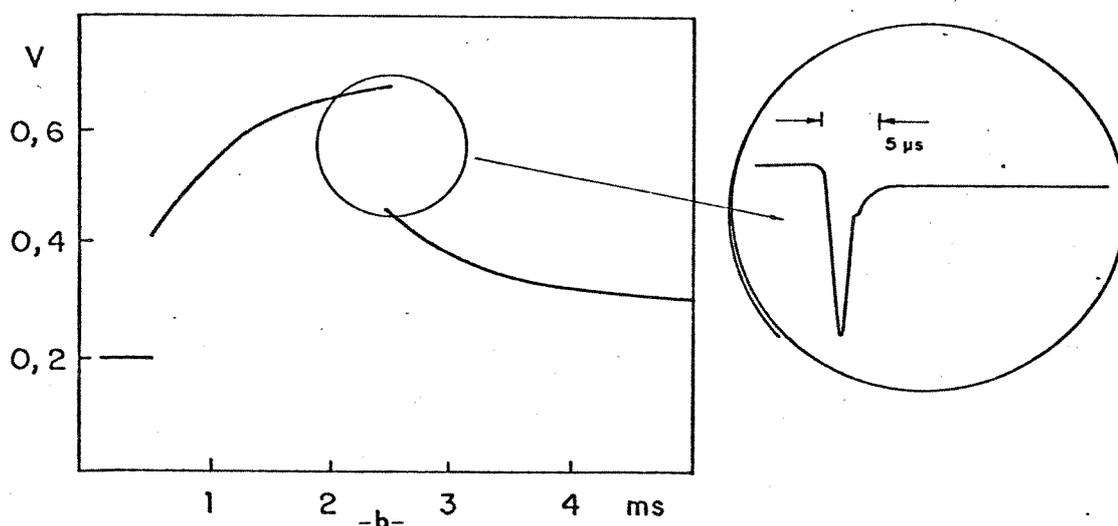


Fig. IV.15 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 14mm, fio de platina de 1mm, tubo condutor de KOH de 40cm. a) cátodo - b) ânodo.



-a-



-b-

Fig. IV.16 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 14mm, fio de platina de 3mm, tubo condutor de KOH de 40cm. a) cátodo - b) ânodo.

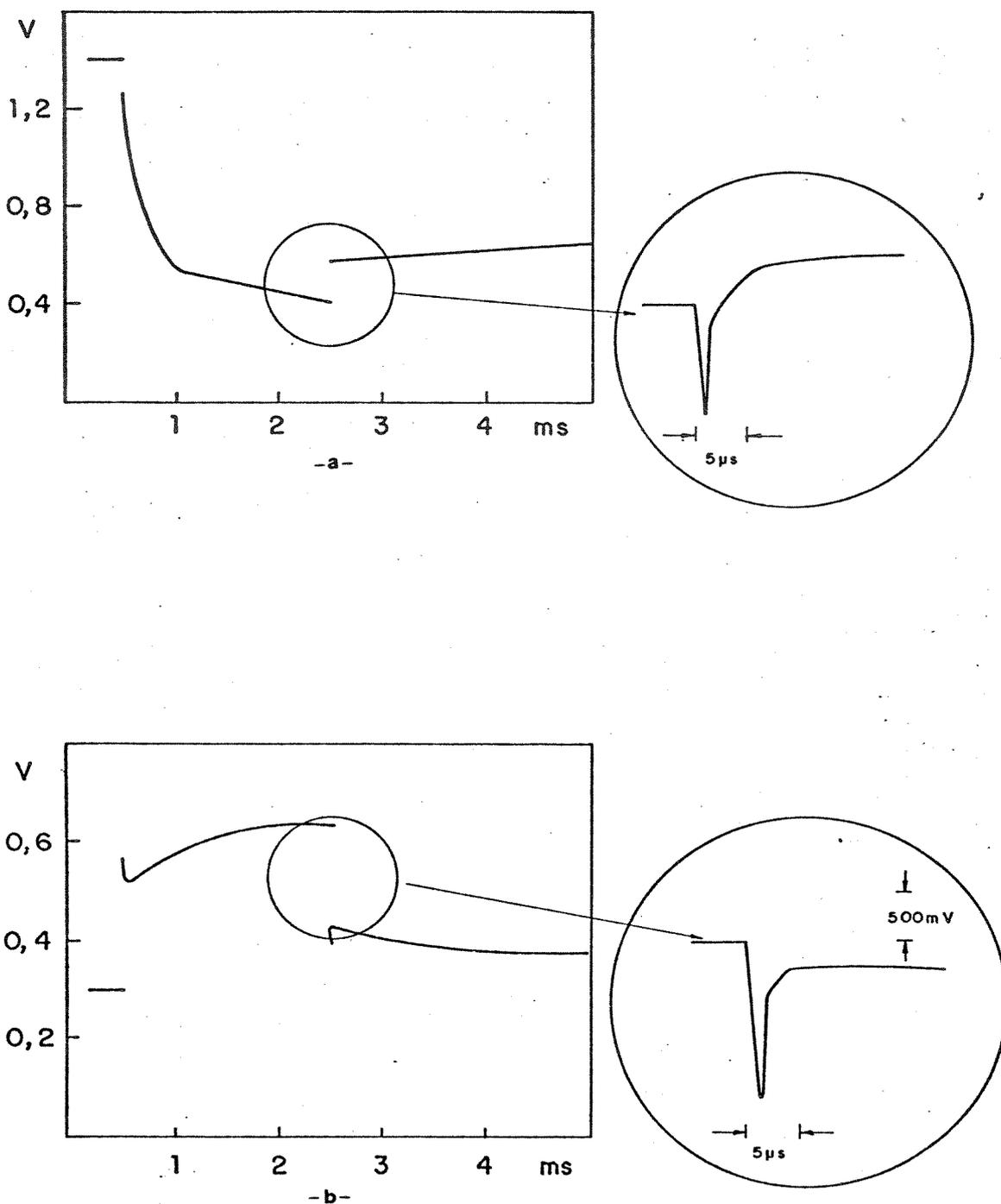


Fig. IV.17 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 04mm, fio de platina de 1mm, tubo condutor de KOH de 10cm. a) cátodo - b) ânodo.

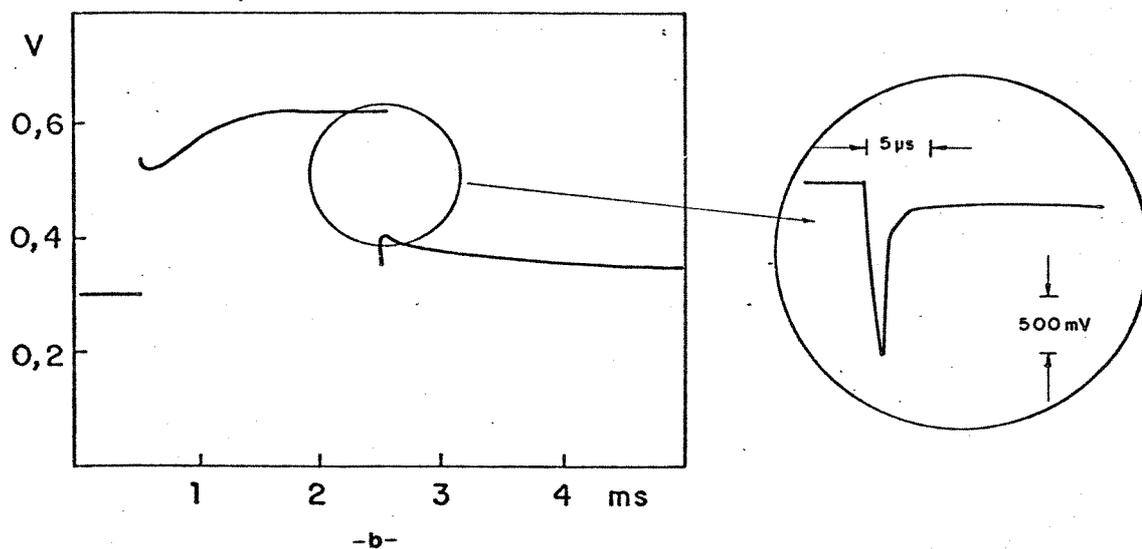
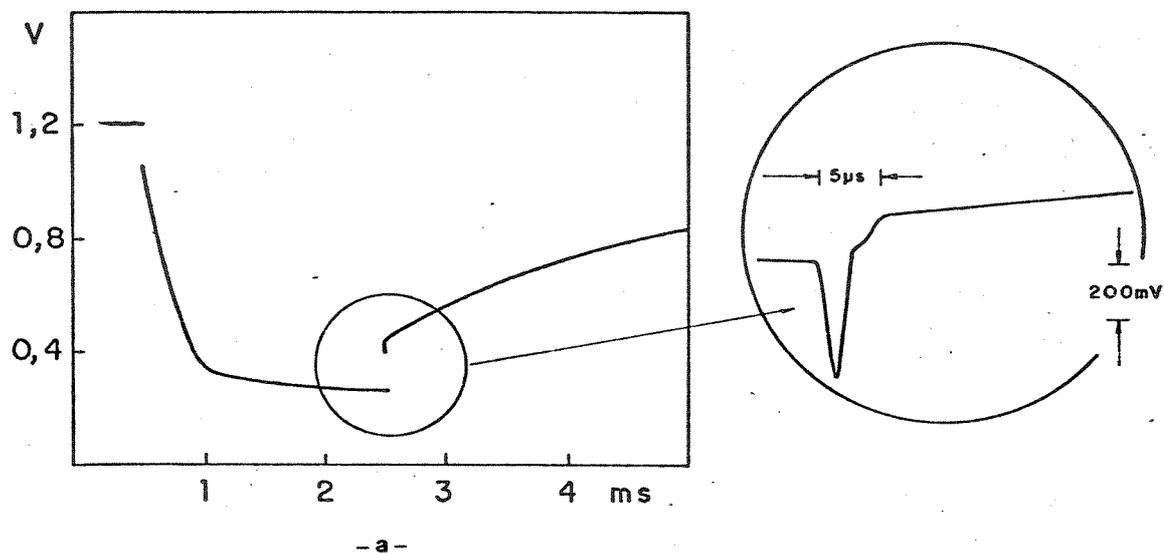


Fig. IV.18 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 04mm, fio de platina de 3mm, tubo condutor de KOH de 10cm. a) cátodo - b) ânodo.

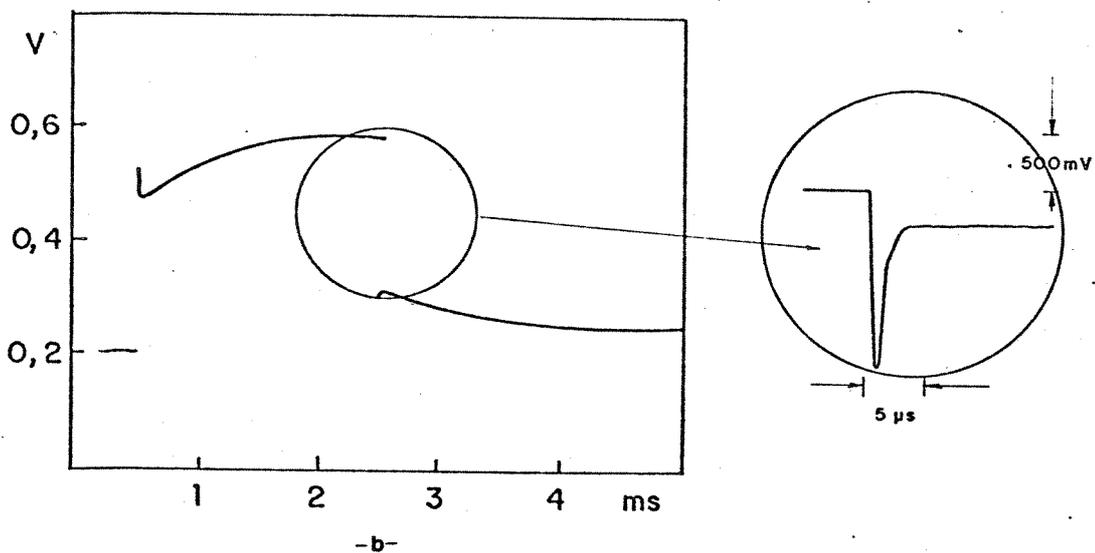
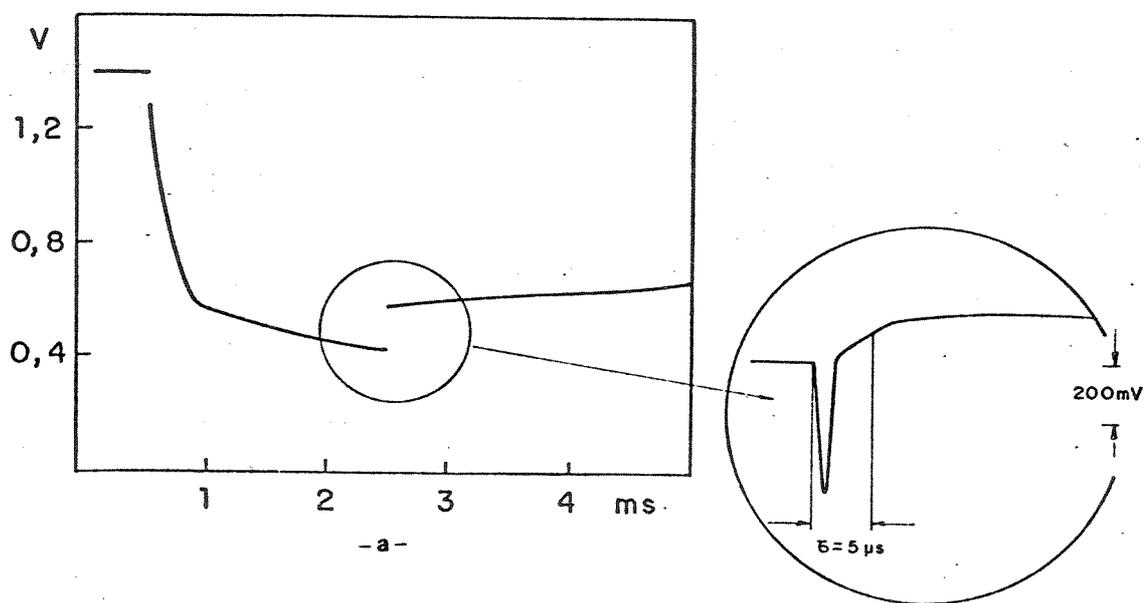


Fig. IV.19 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 04mm, fio de platina de 1mm, tubo condutor de KOH de 40cm. a) cátodo - b) ânodo.

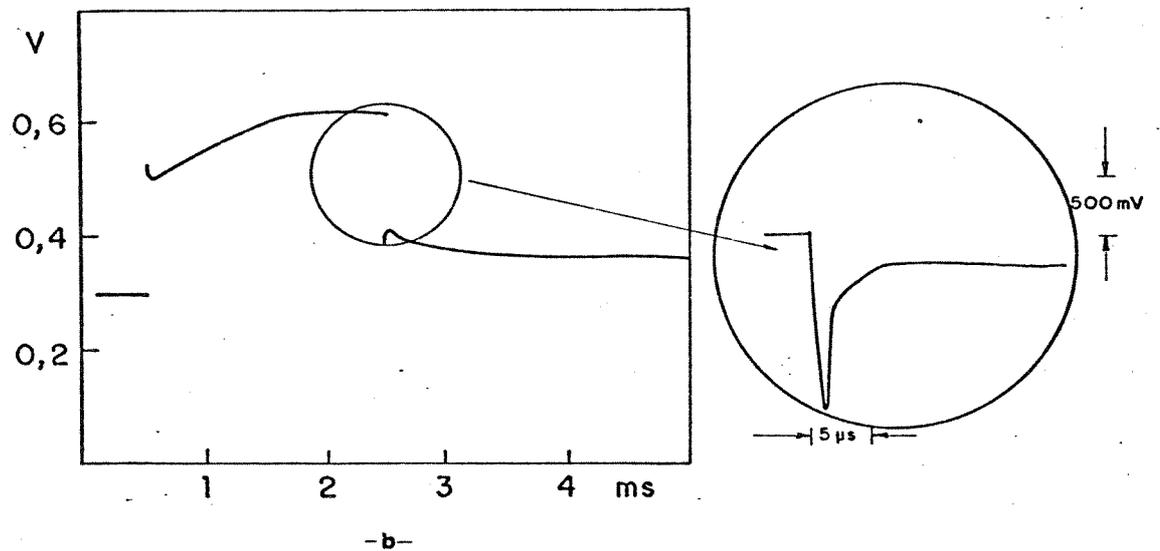
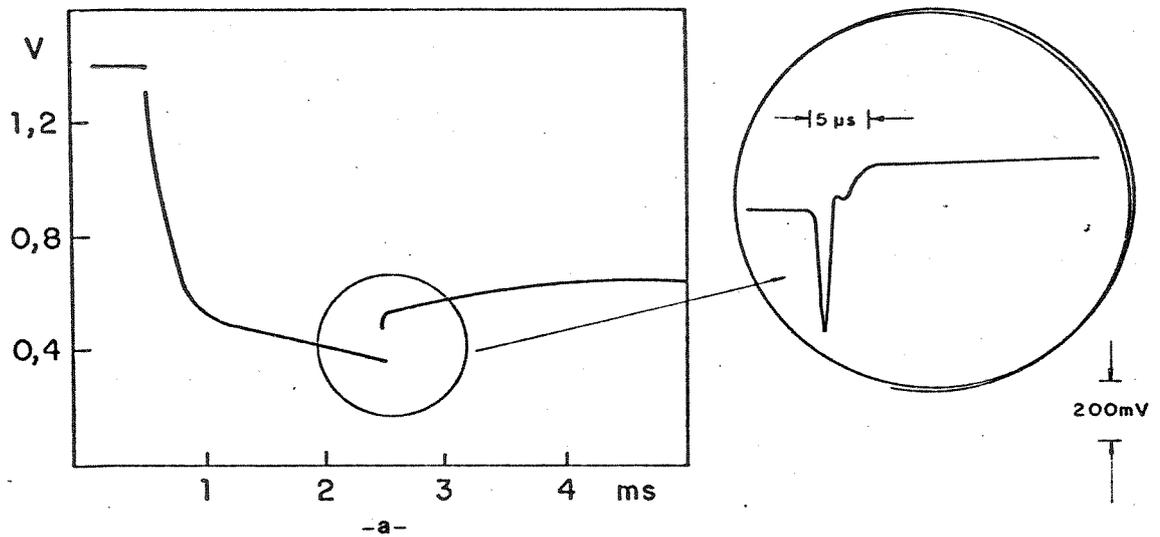


Fig. IV.20 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com diâmetro do compartimento de Hg/HgO igual a 04mm, fio de platina de 3mm, tubo condutor de KOH de 40cm. a) cátodo - b) ânodo.

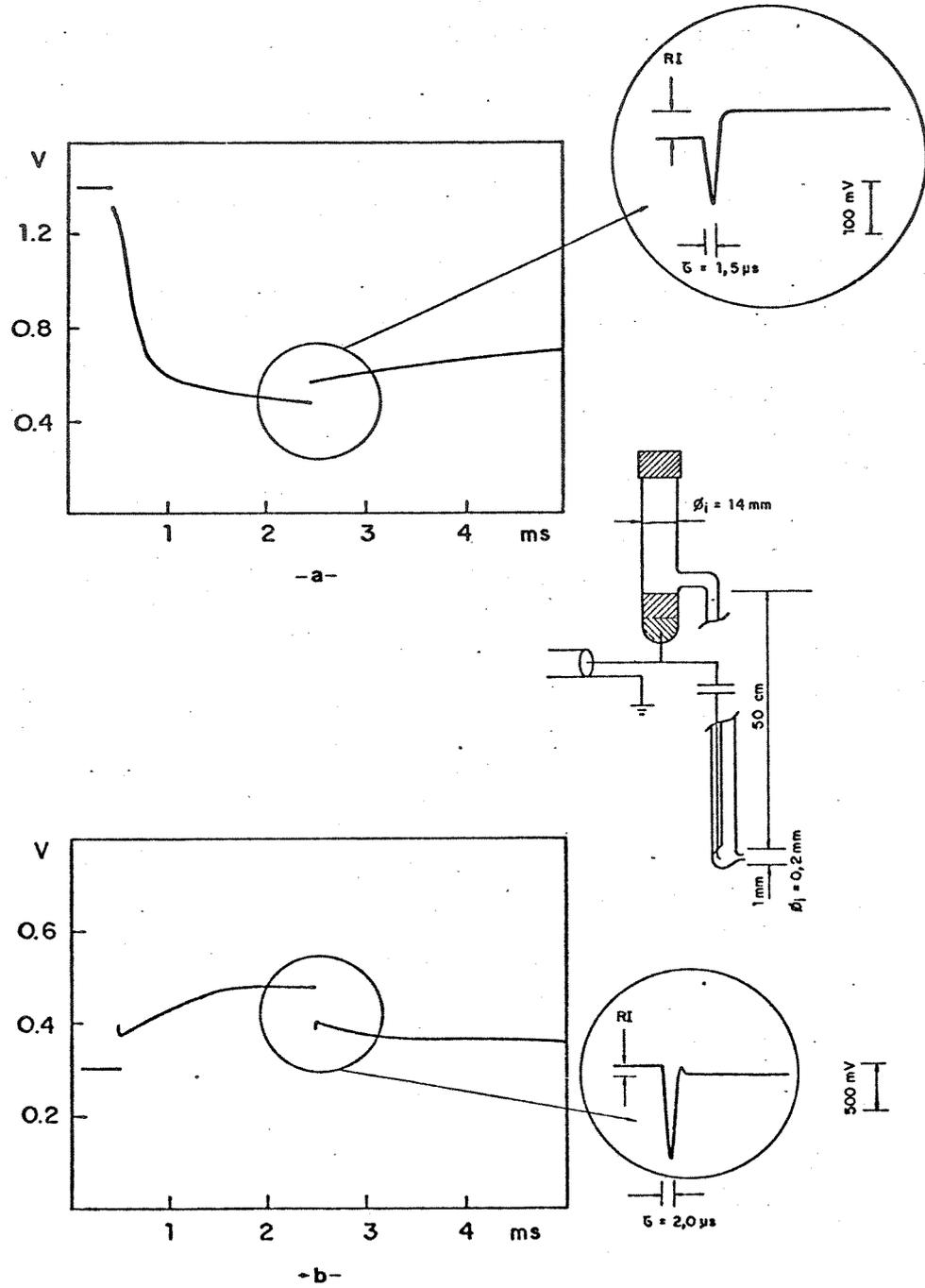


Fig. IV.21 - Representação do Sinal Observado usando-se o Eletrodo de Referência, com o capilar de Luggin mostrado no detalhe. a) cátodo - b) ânodo.

Paramatros	T. de resposta (μ s)	
	Cat.	An.
Hg/HgO conv.	11,0	12,0
Platina	1,5	1,5
Hg/HgO s/ Lug.	2,0	2,0
I14 + TC + PtC	4,0	3,0
I14 + TC + PtL	5,0	4,0
I14 + TL + PtC	4,0	3,0
I14 + TL + PtL	5,0	4,0
I04 + TC + PtC	5,0	4,0
I04 + TC + PtL	4,0	3,0
I04 + TL + PtC	5,0	4,0
I04 + TL + PtL	4,0	3,0
Hg/HgO + Pt	1,5	2,0

Tabela IV-1 - Tempo de resposta na medida da componente R_L usando-se as várias configurações de eletrodos de referência.

I14 - eletrodo de Hg/HgO com diâmetro interno de 14 mm.

I04 - eletrodo de Hg/HgO com diâmetro interno de 04 mm.

TC - tubo condutor de KOH com 10 cm de comprimento.

TL - tubo condutor de KOH com 40 cm de comprimento.

PtC - fio de platina colocado no início do capilar de Luggin, com 1 mm de comprimento.

PtL - fio de platina colocado no início do capilar de Luggin, com 3 mm de comprimento.

Hg/HgO s/ Luggin - eletrodo de Hg/HgO convencional, sem capilar, com tubo condutor de KOH com $\varnothing_{int.} = 2,0$ mm. (fig.IV.12).

Hg/HgO + Pt - eletrodo com o capilar mostrado na fig.IV.21.

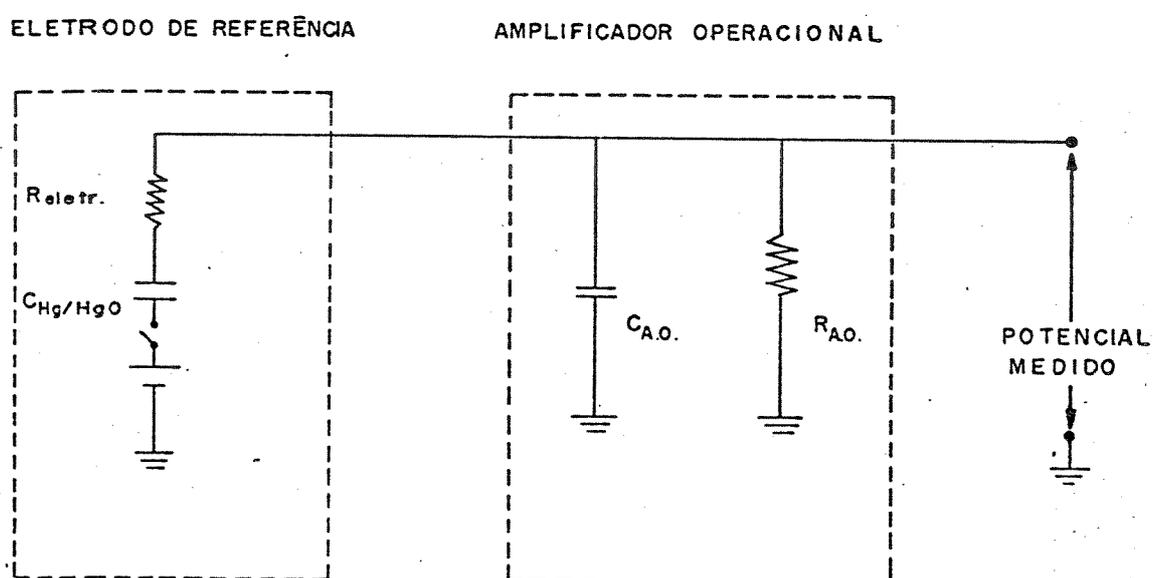


Fig.IV.22 - Circuito Equivalente do Eletrodo de Referência de Hg/HgO e da Entrada do Amplificador Operacional.

CHg/HgO - capacitância da interface Hg/HgO

Reletr. - resistência do eletrólito dentro do tubo capilar.

CAO - capacitância do amplificador operacional

RAO - impedância de entrada do amplificador operacional

medida é desta forma, dado pela resistência do eletrólito dentro do tubo capilar de Luggin e da capacitância de entrada do amplificador operacional, que é da ordem de picoFarads. O parâmetro experimental da configuração do eletrodo que limita o tempo de resposta é, portanto, a resistência do eletrólito dentro do tubo capilar.

A utilização de um tubo de diâmetro interno grande é inconveniente em nosso trabalho, devido ao "efeito sombra", anteriormente citado. A solução deste problema, foi obtida construindo um tubo condutor de KOH com um fio de platina próximo a um capilar de Luggin de 3 mm de comprimento, como mostrado na fig.IV.21 e em detalhe na fig.III.5. O tempo de resposta obtido, usando-se este capilar, para pulsos catódicos e anódicos é semelhante ao tempo obtido com o eletrodo de platina encapsulada, e a resolução do sinal é excelente, como pode ser observado na figura IV.21. O fio de platina e o eletrodo de Hg/HgO são conectados eletricamente através de um capacitor de 200 pF, que permite a passagem apenas dos transientes elétricos. As variações rápidas de potencial (pulsos) são assim, acompanhadas através do eletrodo de platina; e as variações lentas (maiores que 50 μ seg.) são acompanhadas pelo eletrodo de Hg/HgO.

A construção de um capilar de Luggin que respondesse rapidamente às variações de potencial, permitiu a utilização do eletrodo de Hg/HgO em sistemas onde ocorram transientes.

IV.2 - A Componente R_i

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos e a discussão sobre: i) o efeito da "cortina de bolhas" na resistência superficial dos eletrodos; ii) a influência das bolhas dispersas no interior do eletrólito, sobre a componente resistiva da solução e iii) o comportamento dos eletrodos, com relação a resistência superficial, por períodos de 8 hs.

IV.2.1 - A Resistência Superficial

A componente resistiva do potencial de uma célula eletroquímica é um importante fator na eficiência de eletrolisadores industriais, sendo a mesma devido a resistência do eletrólito, eletrodos e contatos elétricos. Pelo menos dois fatores podem contribuir para o aumento da componente resistiva superficial: a formação de uma cortina de bolhas na superfície do eletrodo e filmes que se formam com o "envelhecimento" do eletrodo. [68 - 76]

A resistência na superfície de um eletrodo pode ser medida, por exemplo, determinando-se a componente R_i do potencial do eletrodo de trabalho (em relação ao RE) em função da posição do eletrodo de referência e extrapolando-se para distância zero. Um gráfico, assim obtido, será uma reta que passa pela origem, se não houver resistência na superfície.

Para medirmos a variação da componente R_i , executamos cinco medidas diferentes (seção III.5), com as quais é possível determinar: i) a componente resistiva superficial dos eletrodos, devido a bolhas ou filmes depositados; ii) o efeito de bolhas no interior da solução e, iii) o comportamento dos contatos elétricos.

IV.2.2 - Comportamento dos Eletrodos Em Operação

Eletrolisadores industriais operam com corrente contínua. Analisamos, então o comportamento dos eletrodos submetidos a uma corrente DC. Utilizamos para este tipo de análise os procedimentos descritos na seção III.7: (a) determinação da componente R_i para os eletrodos recém-preparados. Em seguida os eletrodos eram deixados sob atmosfera de argônio sem passagem de corrente, por um período de 24 horas; (b) determinação da componente R_i para os eletrodos recém-preparados. A seguir, determinação da componente R_i , submetendo a célula a passagem de corrente contínua de intensidade de $5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ por um período de 8 horas, utilizando pulsos com intensidade de corrente de $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, duração de 2ms a cada 100 ms. Entre cada período de 8 hs. a célula ficava desligada, sob atmosfera de argônio.

Nas figuras IV.23 e IV.24, apresentamos os gráficos, da componente R_i do potencial do WE - RE, em função da distância do RE ao cátodo e ao ânodo, obtidas com o procedimento descrito no item (a) acima. Podemos observar que no período de tempo analisado (24 hs.), os eletrodos não apresentam aumento na

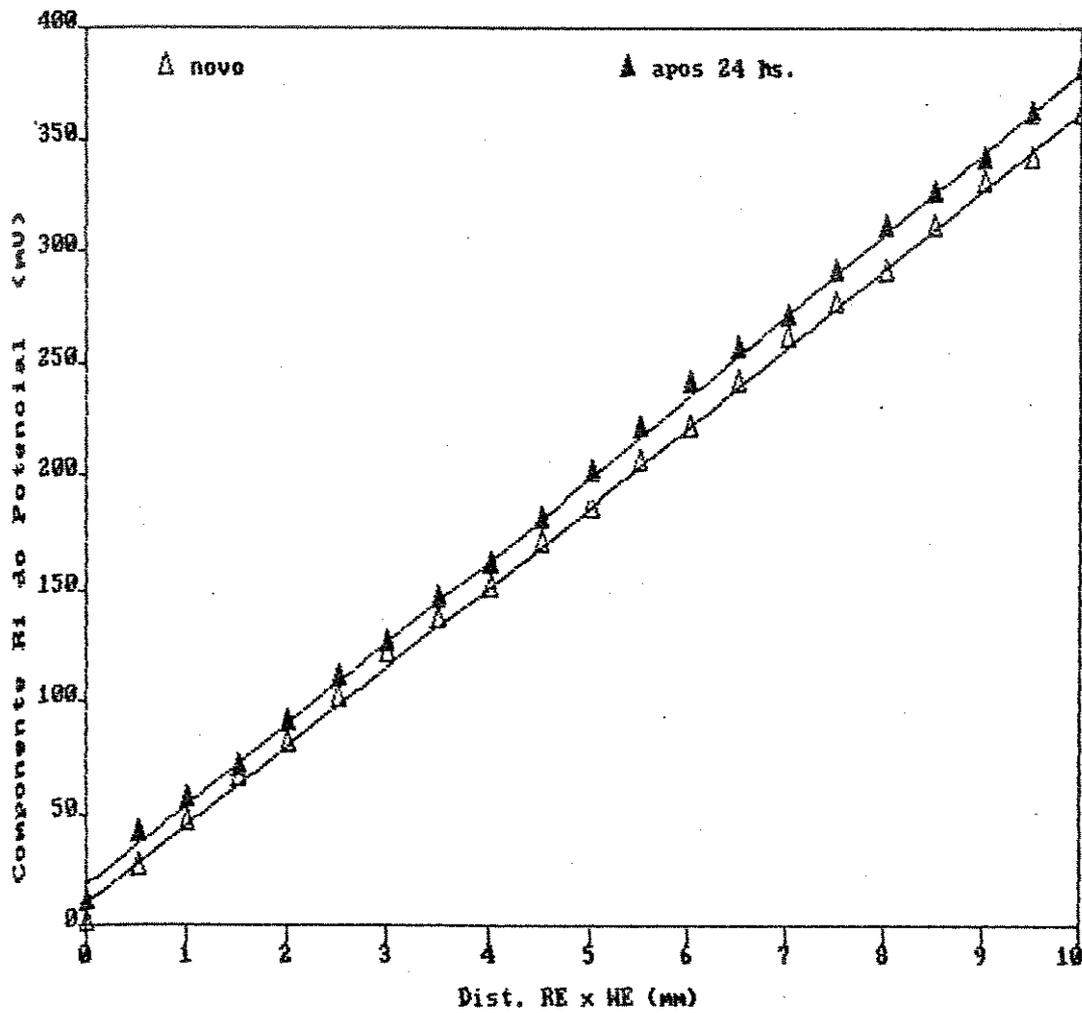


Fig.IV.23 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (cátodo) - (Δ) Para Eletrodos Recém-preparados; (\blacktriangle) Após 24 hs sem passagem de corrente, sob atmosfera de argônio.

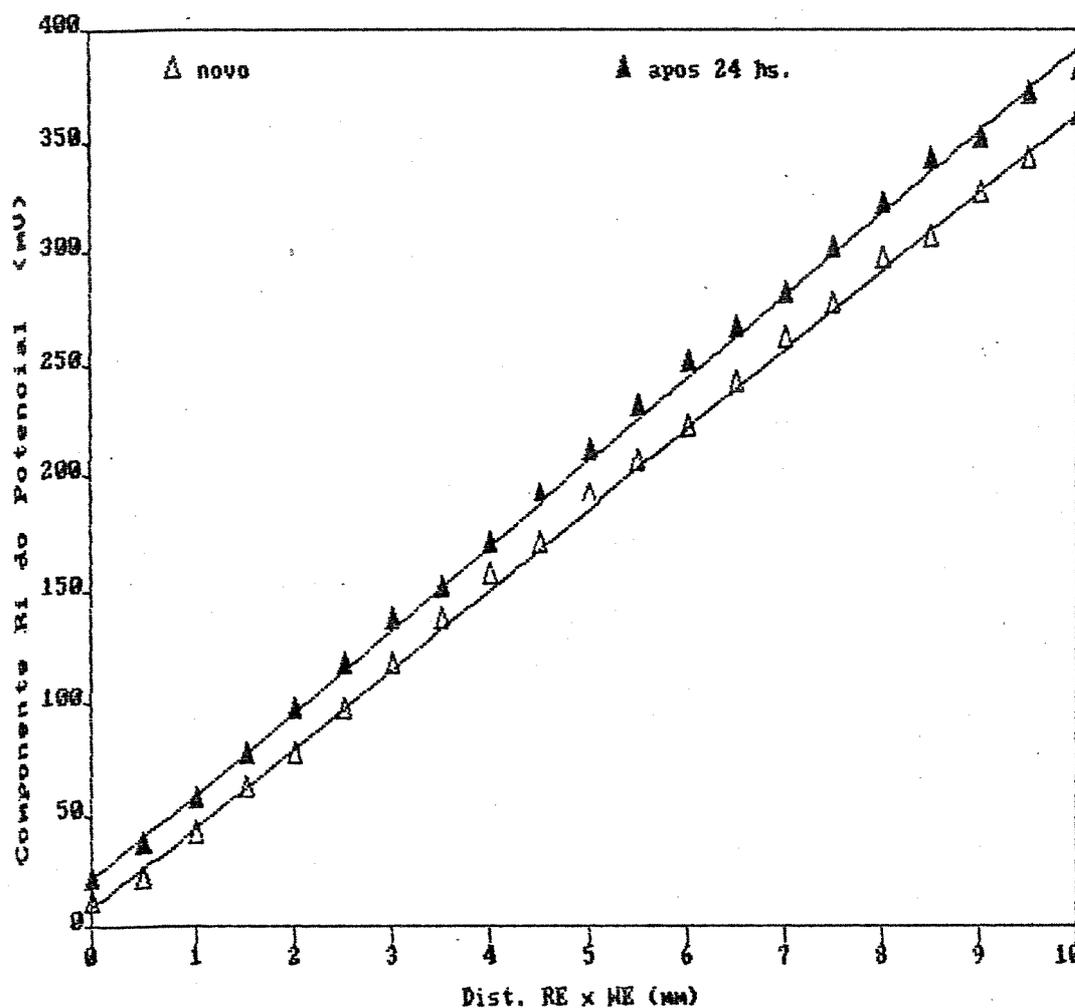


Fig.IV.24 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (ânodo) - (Δ) Para Eletrodos Recém-preparados; (\blacktriangle) Após 24 hs sem passagem de corrente, sob atmosfera de argônio.

componente resistiva, já que as curvas passam pela origem dentro do erro experimental (10 mV).

As curvas típicas obtidas nos experimentos descritos no item (b) estão mostradas na figura IV.25. Neste experimento a célula foi submetida uma densidade de corrente de $5,0 \times 10^{-1}$ A/cm², por um período de 8 hs. ininterruptas. Podemos observar que: 1) - não há aumento na componente resistiva superficial dos eletrodos (neste período de tempo); 2) - a formação de bolhas na superfície dos eletrodos não aumenta a componente R_i . Uma observação feita quando utilizamos este procedimento é o escurecimento da superfície do cátodo, que admitimos ser devido à formação de um eletrodepósito de ferro [93].

IV.2.3 - Influência das Bolhas Dispersas no Interior da Solução

Para determinarmos a influência de bolhas dispersas no interior da solução sobre a componente resistiva do potencial de uma célula eletroquímica, executamos os seguintes experimentos : (r) - o eletrodo de referência foi deslocado em relação ao eletrodo de trabalho e aplicamos pulsos com intensidades de corrente de $7,5 \times 10^{-2}$ A/cm² a $6,0 \times 10^{-1}$ A/cm² (seção III.5). Os resultados obtidos com este procedimento estão mostrados nos gráficos das figuras IV.26 (ânodo) e IV.27 (cátodo). Nestes gráficos, mostramos a componente R_i em função da distância do eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho, para as várias intensidades de correntes de pulso.

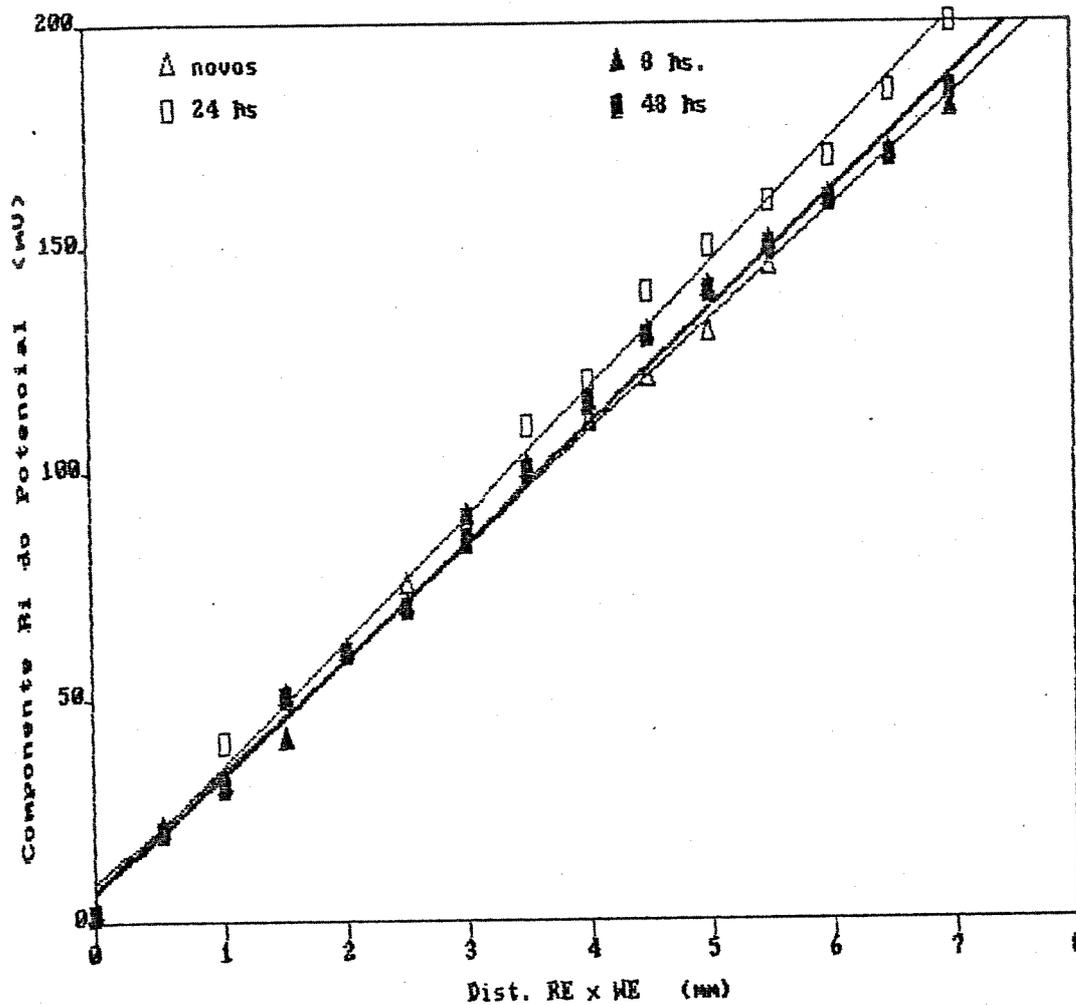


Fig.IV.25 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (cátodo) - Eletrodos Novos, Após 8, 24 e 48 Hs, submetidos a uma corrente de intensidade de 500 mA/cm^2 por períodos de 8 hs.

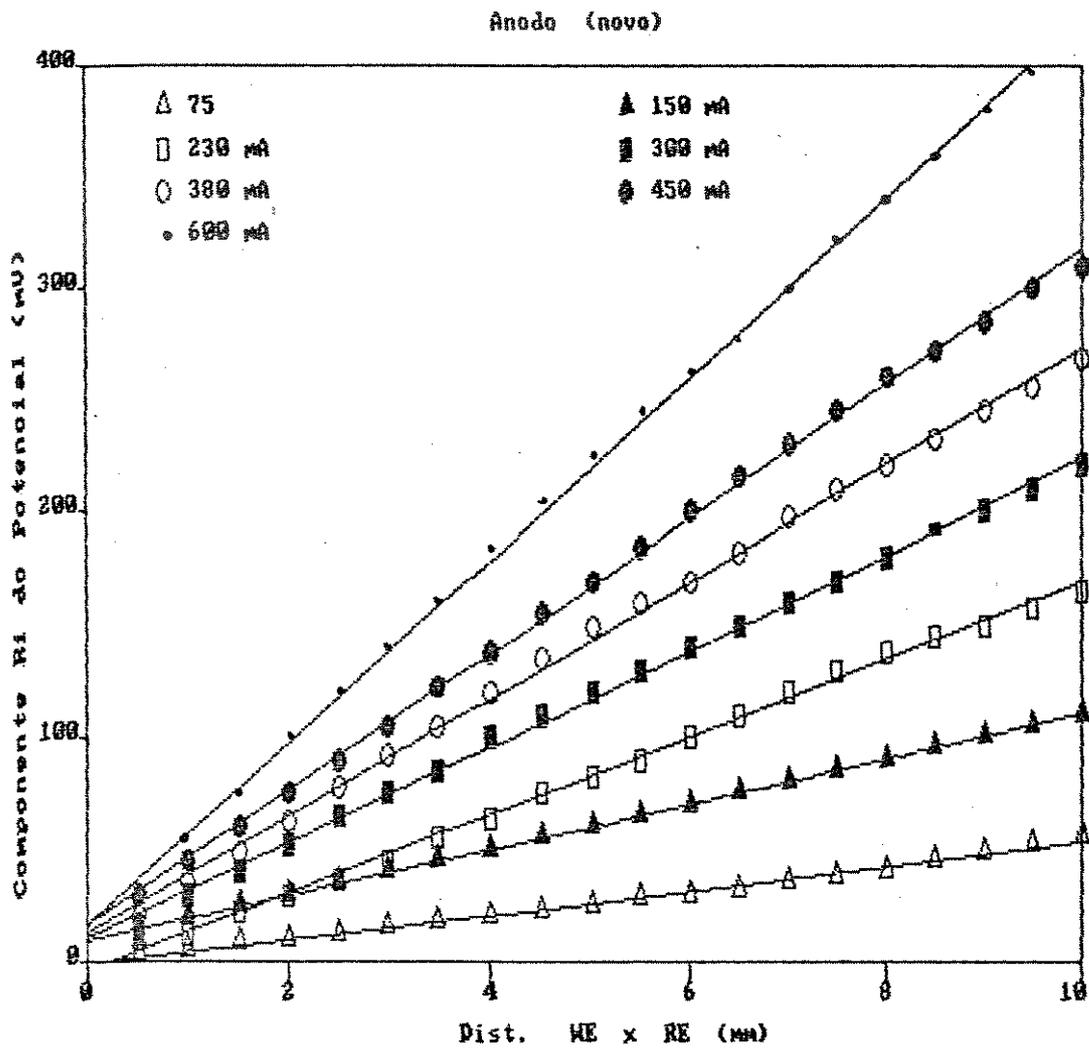


Fig.IV.26 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (ânodo), para várias Intensidades de Corrente de Pulso.

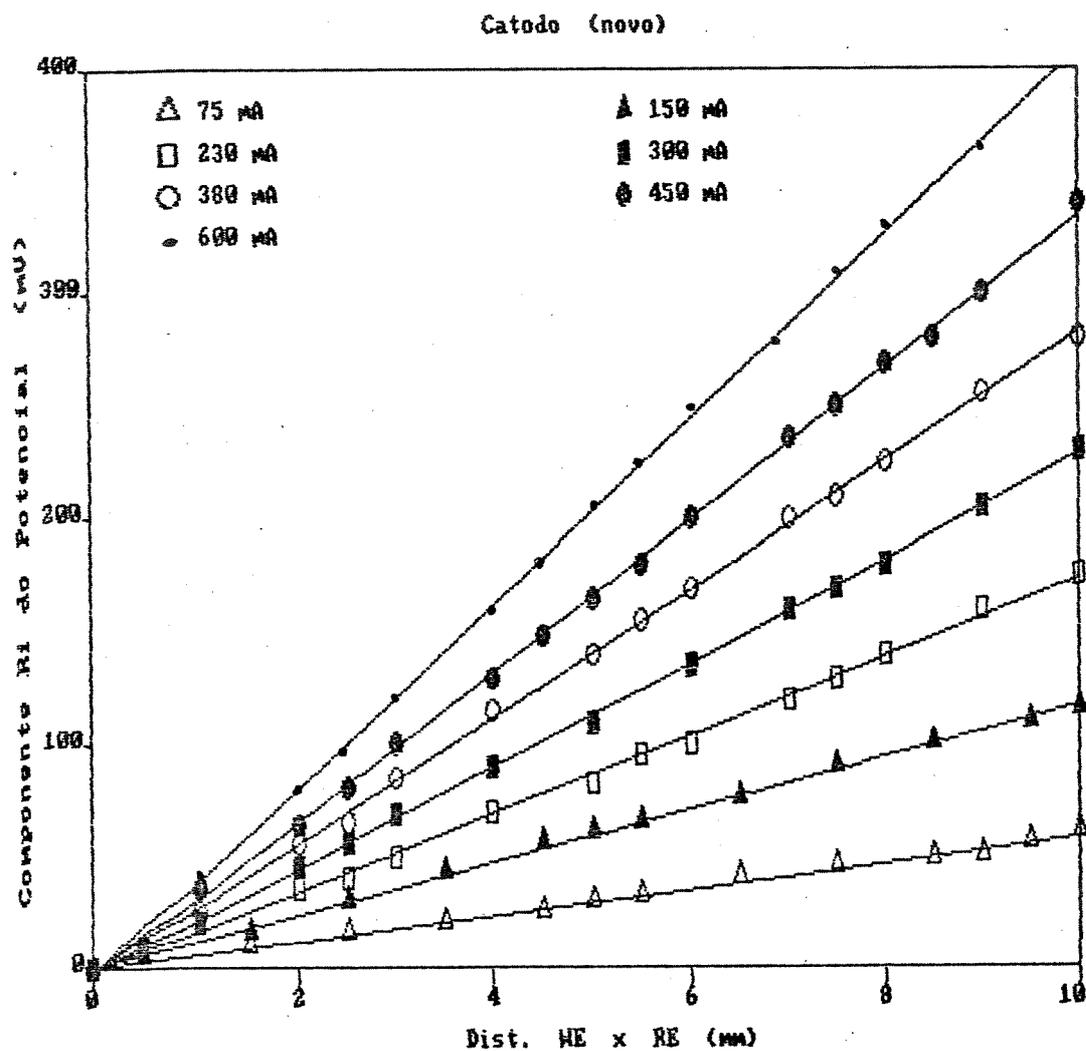


Fig.IV.27 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (Cátodo), para várias Intensidades de Corrente de Pulso.

Observamos que o aumento da componente R_i do potencial é função apenas do aumento da corrente, nesta configuração de célula, pois a resistência do eletrólito (obtida da inclinação das curvas) é constante em todas as medidas, fato que não ocorreria se as bolhas exercessem alguma influência.

Nas figuras IV.28 e IV.29, mostramos a componente R_i do potencial em função da densidade de corrente de pulso, que deixa claro que para esta configuração de célula a componente R_i aumenta apenas com o aumento da corrente.

(2) - Medimos a componente R_i entre o WE e o RE, que foi deslocado no interior da solução. Aplicamos pulsos de intensidade de corrente de $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, com duração de 2 ms, a cada 100 ms, somada a uma corrente DC que foi variada de $3,0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ até $2,5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ e independentemente da fonte geradora de pulsos (seção III.6). Nas tabelas IV.2 e IV.3, apresentamos os resultados obtidos com este procedimento, no ânodo e no cátodo respectivamente. Estes resultados, também mostraram que nessa faixa de corrente e na nossa configuração de célula, as bolhas dispersas no interior da solução não aumentam a componente R_i .

O efeito das bolhas dispersas no interior da solução realmente só é detectável para uma distância intereletródica da ordem de $\approx 3 \text{ mm}$ [70 - 72]. Para confirmarmos esse fato, aplicamos entre o WE e o CE, uma corrente contínua de $5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ e medimos a variação da componente R_i entre o WE e o RE, usando duas distâncias intereletródicas (gap): 3mm e 9 mm. Os

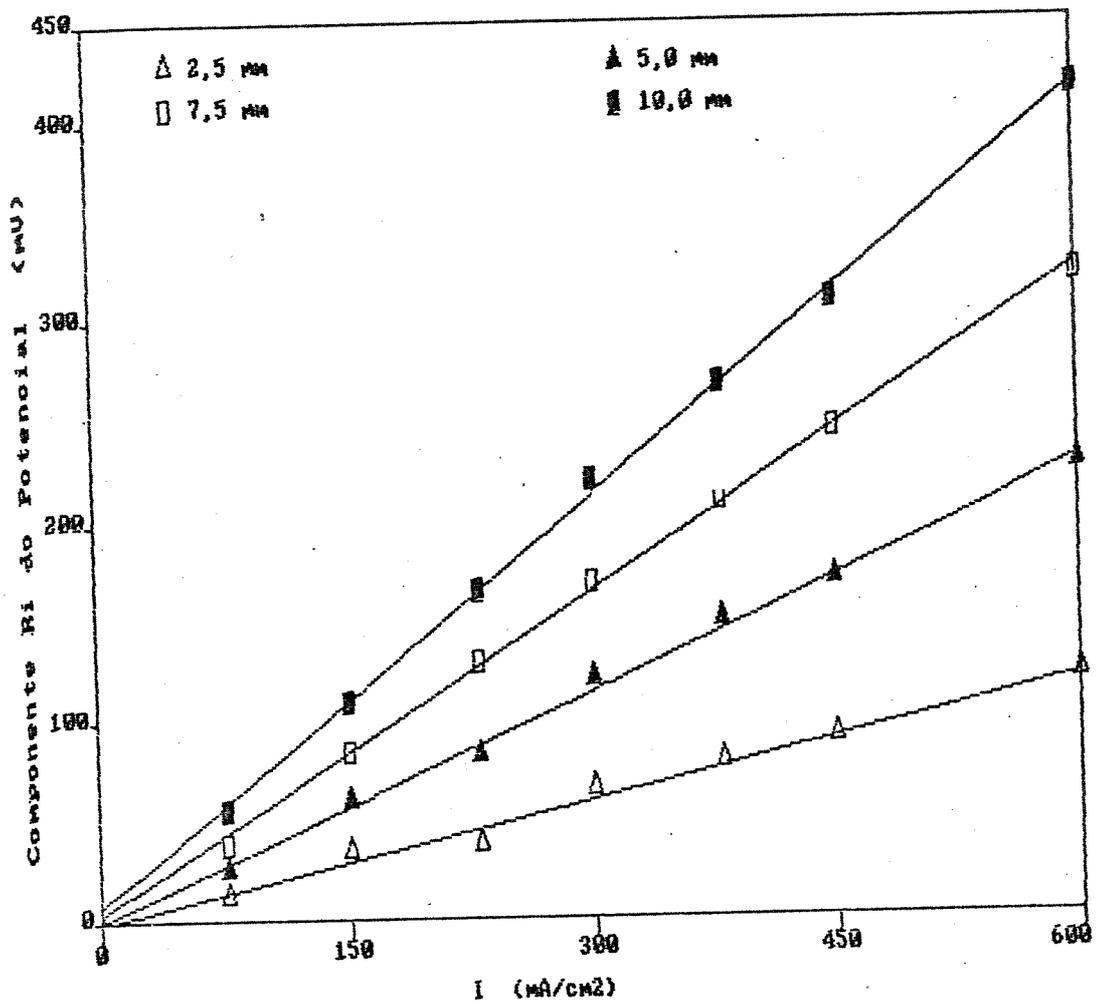


Fig.IV.28 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Densidade de Corrente de Pulso e da Distância entre o WE e o RE (Cátodo).

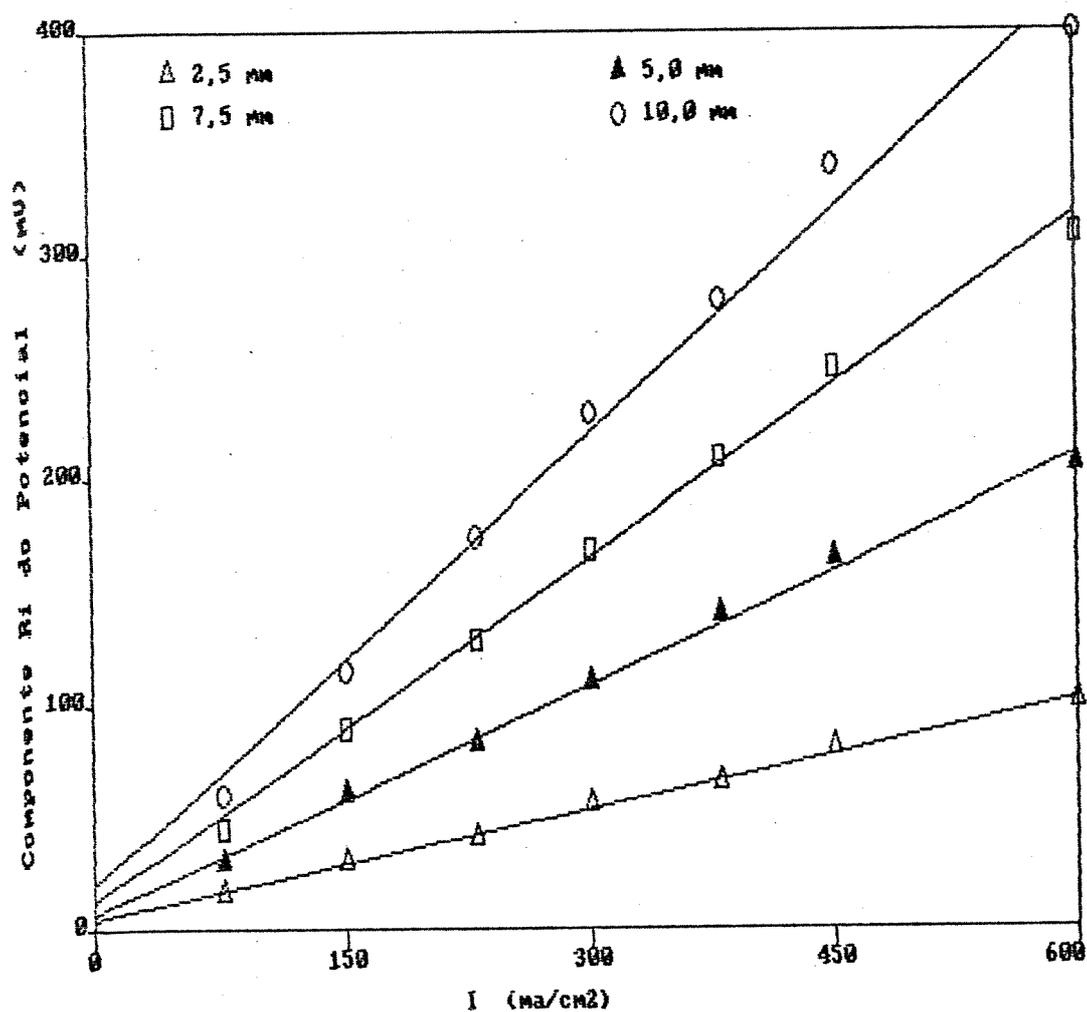


Fig.IV.29 - Componente R_i do Potencial do WE - RE, em Função da Densidade de Corrente de Pulso, e da Distância entre o WE e o RE (Anodo).

WE x RE (mm)	intensidade de corrente DC (mA/cm ²)					
	00	30	60	130	200	250
0,0	5	4	6	5	6	6
0,5	12	12	13	14	15	13
1,0	20	23	23	24	25	22
1,5	28	33	34	35	35	35
2,0	38	45	45	45	46	45
2,5	48	54	55	55	56	54
3,0	58	63	68	67	68	63
3,5	68	73	78	78	78	78
4,0	75	83	80	88	85	88

Tabela IV.2 - Componente R_l em função da distância do Eletrodo de Trabalho (Ânodo) ao Eletrodo de Referência e da corrente DC. Características da Amplitude da Corrente do Pulso: $3,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, durante 2 ms, a cada 100 ms. Cada medida apresenta uma incerteza de $\pm 5 \text{ mV}$.

WE x RE (mm)	Intensidade de Corrente DC (mA/cm ²)					
	00	30	60	130	200	250
0,0	5	5	2	3	5	5
0,5	15	12	10	18	15	20
1,0	25	28	22	30	25	30
1,5	35	38	35	40	35	40
2,0	48	48	45	50	45	50
2,5	58	60	55	60	55	60
3,0	70	70	68	70	75	70
3,5	80	78	80	80	82	85
4,0	90	92	95	90	95	92

Tabela IV.3 - Componente R_i em função da distância do Eletrodo de Trabalho (Cátodo) ao Eletrodo de Referência, e da corrente DC. Características da Amplitude da Corrente do Pulso: $3,0 \times 10^{-1}$ A/cm², durante 2 ms, a cada 100 ms. Cada medida apresenta uma incerteza de ± 5 mV.

resultados obtidos através deste experimento estão mostrados na figura IV.30. Podemos observar a diferença na inclinação das duas curvas, o que caracteriza condutividades diferentes para o eletrólito. A remoção das bolhas, simplesmente por empuxo ou por convecção forçada, não é eficiente em células com distâncias intereletrodicas pequenas, podendo chegar a situações em que grande parte dos eletrodos não estão em contacto com o eletrólito. Este fato pode se tornar mais sério em eletrolisadores industriais onde se utilizam eletrodos com grande área superficial.

Estas medidas mostram que para a configuração de célula utilizada, com uma corrente contínua de $5,0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, não há aumento na resistência superficial dos eletrodos, nem na componente resistiva da solução, já que o desvio da origem está dentro do erro experimental.

IV.2.4 - Conectores e Contactos Elétricos.

Durante o funcionamento da célula eletroquímica, o desprendimento de gases gera uma atmosfera rica em KOH, devido ao efeito das bolhas na superfície do líquido. Produz-se um ataque intenso nos condutores metálicos, a despeito destes terem sido protegidos por eletrodeposição de níquel. Observando o gráfico da figura IV.31, notamos que após 4 dias a componente R_i é muito maior que no início dos experimentos. Isto foi atribuído à formação de óxidos entre cada um dos vários componentes do sistema elétrico de alimentação. Este fato fica evidente, pois após uma melhora dos contactos elétricos, obtido simplesmente pelo aumento na pressão dos parafusos, essa

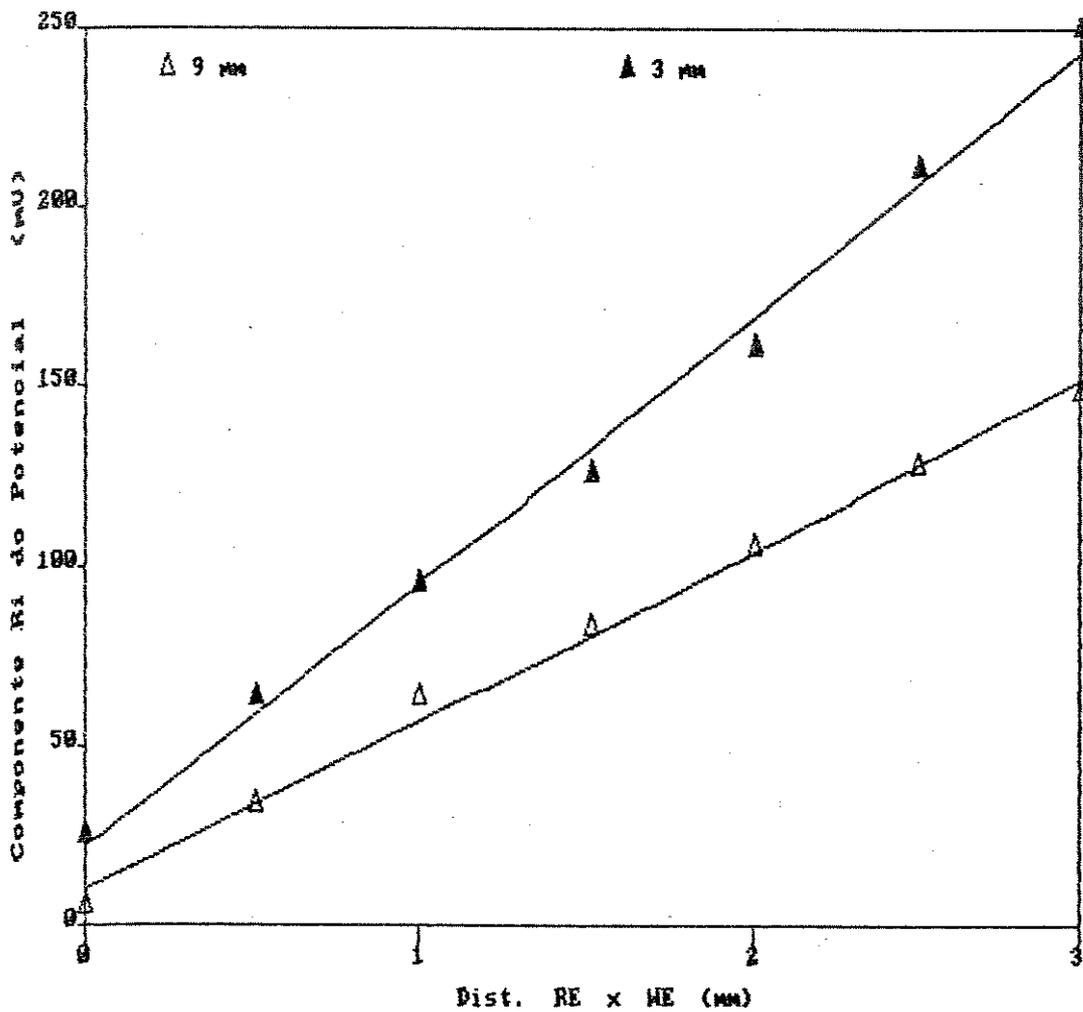


Fig.IV.30 - Componente R_i em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (cátodo) para Distâncias Intereletrodo de (\blacktriangle) 3mm; (\triangle) 9mm.

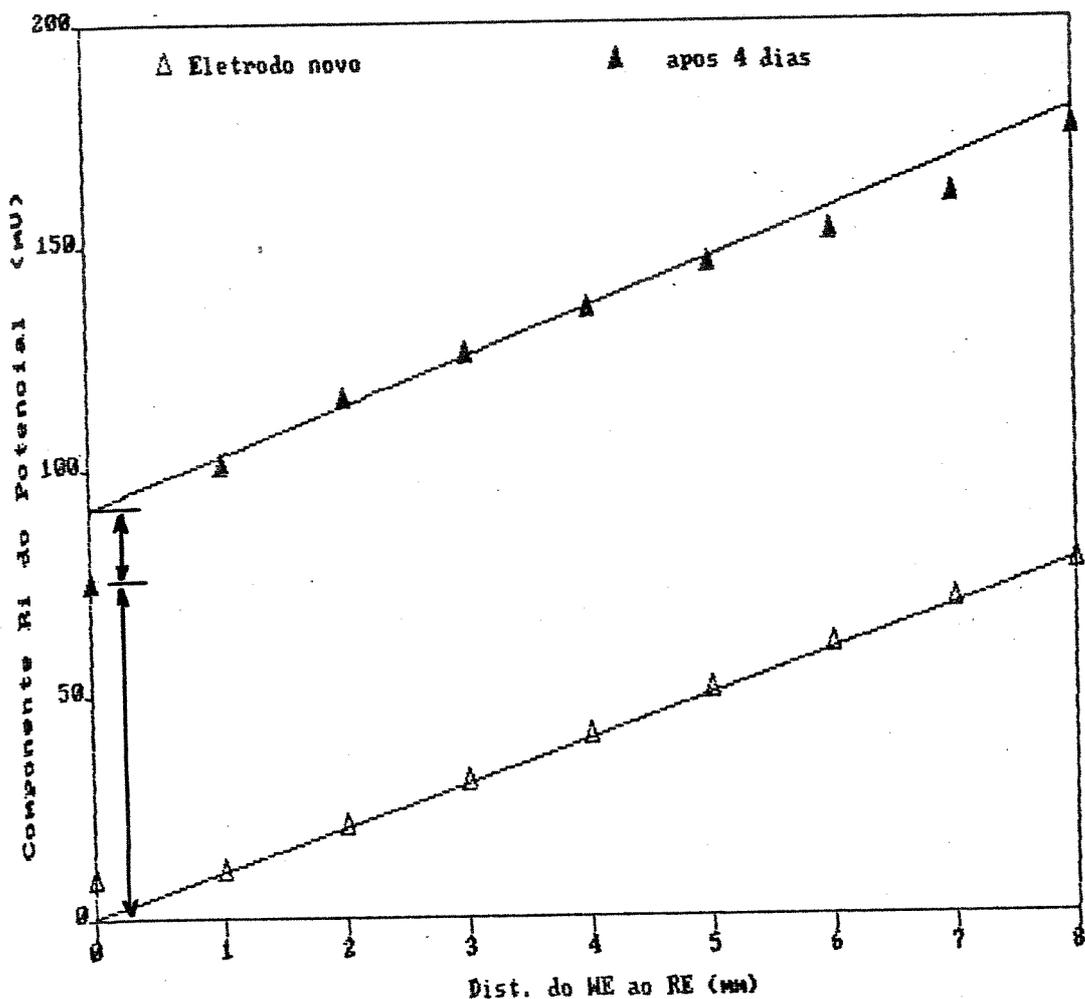


Fig.IV.31 - Componente R_i em Função da Distância do Eletrodo de Referência ao Eletrodo de Trabalho (cátodo) para o Sistema Experimental (Δ) recém montado; (▲) após 4 dias.

Outra observação feita neste experimento é a presença de uma camada resistiva na superfície do eletrodo. A medida do potencial quando o RE esta em contato com o WE, fornece apenas a componente resistiva das conexões elétricas. Medindo-se a componente R_i do potencial do WE - RE, para várias distâncias entre estes eletrodos e extrapolando-se para distância nula, obtemos a componente resistiva superficial do eletrodo mais a resistência oferecida pelas conexões elétricas. A diferença entre o valor extrapolado à distância nula e o valor medido quando os eletrodos estão em contato é a resistência da superfície do eletrodo. Esta componente resistiva superficial também foi detectada em eletrodos envelhecidos e que não haviam sido submetidos a polarização catódica (seção III.3.2-c) antes da eletrodeposição de níquel.

V - CONCLUSÃO

Desenvolvemos um método para medir a distribuição espacial da componente resistiva do potencial das células eletrolíticas. Este método foi desenvolvido para medir um fenômeno descrito na literatura: a resistência superficial em eletrodos que evoluem gás.

Mostramos, medindo a componente resistiva do potencial (com uma precisão de 10 mV), que em eletrodos novos a resistência superficial devida à evolução de bolhas, denominada "efeito cortina" na literatura, não existe na configuração de célula utilizada, em pulsos de corrente até $6,0 \times 10^{-1}$ A/cm² e correntes DC de fundo até $5,0 \times 10^{-1}$ A/cm², que são as usualmente empregadas em eletrolisadores.

-Mostramos que as conexões elétricas da célula podem ser as responsáveis pelo chamado "efeito cortina".

-Observamos uma camada resistiva em eletrodos envelhecidos ou em eletrodos que receberam uma eletrodeposição de níquel sem a prévia remoção eletroquímica da camada de óxido.

-Tendo-se correntes de pulso até $6,0 \times 10^{-1}$ A/cm e corrente DC de fundo até $5,0 \times 10^{-1}$ A/cm² o efeito de bolhas no interior da solução, na nossa configuração de célula, não apresenta uma contribuição mensurável à componente resistiva da solução.

-O método do deslocamento do eletrodo de referência, desenvolvido neste trabalho, pode ser usado para determinar se o eletrodo de trabalho se encontra "envelhecido".

O método desenvolvido pode ser utilizado para determinar a resistência superficial de eletrodepositos de ligas metálicas.

VI - A SOLUÇÃO DE WATTS

Para a eletrodeposição de níquel, eletrólitos de diversas composições são disponíveis. Na prática, os eletrólitos cuja porção principal, em massa, consta de sulfato de níquel são utilizados. Uma composição para este eletrólito, que utilizamos em nossos experimentos devido as suas vantagens, foi proposta em 1916 por O.P.Watts [94]. Este eletrólito é utilizado com densidades de corrente da ordem de $3,0 \times 10^{-3}$ até $1,0 \times 10^{-2}$ A/cm², com temperatura na faixa de 40-70°C e pH entre 3 e 4. As vantagens deste tipo de eletrólito são: a-) sua composição é simples; b-) o sulfato de níquel é economicamente mais viável que o cloreto de níquel; c-) as camadas obtidas com os eletrólitos de sulfato tem menor tendência à fragilização do que as camadas obtidas com eletrólitos a base de cloreto, tendo também menor tensão interna [95].

A solução de Watts utilizada em nossos experimentos era composta por:

310 g/l de sulfato de níquel

50 g/l de cloreto de níquel

40 g/l de ácido bórico

VII - Bibliografia

- [01] - "Hydrogen: Its Technology and Implications", K.E.Cox and K.D.Williamson Eds., C.R.C. Press Inc., 1 (1977) 3.
- [02] - V.Baltazar, D.L.Piron and T.Gul, "Int. J. Hydrogen Energy", T.N.Veziroglu Ed., 13 (1988) 61.
- [03] - "Handbook of Chemistry and Physics", R.C.Weast Eds., C.R.C. Press Inc., (1985-1986), pag.B-20.
- [04] - D.B.da Silva and R.S.Bitu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13 (1988) 77.
- [05] - "Balanço Energético Nacional", Ministério da Minas e Energias, Brasília, 1987.
- [06] - R. L. LeRoy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1983) 401.
- [07] - R.L.LeRoy e A.K.Stuart, "Hydrogen Energy System", T.N.Veziroglu e W.Seifritz, Editores, Pergamon Press, Oxford (1978).
- [08] - A.K.Stuart, artigo apresentado no Simpósio da Sociedade Americana de Química sobre Combustíveis Químicos não Fósseis, Boston, 9-14 de abril de 1972.
- [09] - A.J.Konopka e D.P.Gregory, artigo apresentado na "10th Inter-Society Energy Conversion and Engineering Conference", (1975) 1184.
- [10] - G.Kissel, P.W.T.Lu, M.H.Miles e S.Srinivasan, artigo apresentado na "10th Inter-Society Energy Conversion and Engineering Conference", (1975) 1194.

-
- [11] - P.W.T.Lu e S.Srinivasan, artigo apresentado na Conferência Internacional de Miami sobre Fontes Alternativas de Energia, Miami Beach, Florida, 5-7 de dezembro de 1977.
- [12] - A.J.BARD and L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons Ed., New York, (1980).
- [13] - M.H.Miles, G.Kissel, P.W.T.Lu e S.Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 332.
- [14] - P.W.T.Lu e S.Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1416.
- [15] - J.P.Hoare, "The Electrochemistry of Oxygen", Interscience, New York, (1968) cap. 7.
- [16] - A.Malachowski e G.Nawrat, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 221.
- [17] - D.E.Brown, M.N.Mahmood, A.K.Tuner, S.M.Hall e P.O.Forgarty, *Hydrogen Energy Progress III*, T.N.Veziroglu, K.Fueki e T.Ohta eds., 1 (1980) 151.
- [18] - D.E.Hall, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 107.
- [19] - A.Nidola, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 367.
- [20] - D.E.Hall, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 740.
- [21] - G.D.Scott, G.E.Stoner e L.Cahon, Extended Abstracts, 2, 164th Electrochem. Soc. Meeting, Washington, USA, (1983).
- [22] - M.B.I.Janjua e R.L.LeRoy, *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 605.
- [23] - A.J.Appleby, G.Crepy e J.Jaquelin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3 (1978) 21.

-
- [24] - N.N.Kim, Yu.B.Vasil'Ev, I.V.Kudryashov, A.M.Skundin e V.V.Belik, *Sov. Electrochem.*, 20 (1984) 629.
- [25] - A.Nichola, P.M.Spaziante e L.Giuffre, *Proc. Symp. Industrial Water Eletrolysis*, S.Srinivasan ed., 4 (1978) 102.
- [26] - L.Cifuentes e A.J.Fletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 13 (1983) 325.
- [27] - P.W.T.Lu e S.Srimivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 265.
- [28] - D.E.Brown, M.N.Mahmood, M.G.M.Man e A.K.Turner, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1551.
- [29] - B.E.Conway e Lijun Bai *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 879
- [30] - M.M.Jakšič, V.Komnenič, R.Atanasoski e R.R.Adzič, *Sov. Electrochem.*, 13 (1977) 1158.
- [31] - D.E.Brown, S.M.Hall, M.N.Mahmood, M.G.M.Man, A.K.Turner, D.Wood e S.Andersos, *Proc. Symp.*, (W.E.O.Grady, P.N.Ross Jr. e F.G.Will eds.), *J. Electrochem. Soc.*, 2 (1982) 145.
- [32] - B.E.Conway, H.A.Stein-Kalowska e M.S.Sattar, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1825.
- [33] - M.Enyo, T.Yamazaki, K.Kal e K.Suzuki, *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 1573.
- [34] - A.K.Vijh e A.Belanger, *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 863.
- [35] - M.M.Jakšič, *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 863.
- [36] - N.V.Krstajič, M.D.Spasojevič e R.T.Atanasoski, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 131.

-
- [37] - J.Gala, M.Malachowski e Nawrat, *J. Appl.Electrochem.*, 14 (1984) 221.
- [38] - C.T.Bowen, H.J.Davis, B.F.Henshow, R.L.LeRoy e R.Renoud, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 9 (1984) 59.
- [39] - A.M.Abdel-Halem e R.M.Khalil, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 217.
- [40] - C.R.Davidson, G.Kissl e S.Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, 132 (1982) 129.
- [41] - P.Rosiyah e A.C.C.Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 365.
- [42] - H.Wendt e P.L.Zak, *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 27.
- [43] - J.O'M.Bockris e Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 290.
- [44] - J.A.Harrison, D.L.Caldwell e R.E.White, *Electrochim. Acta.*, 29 (1984) 1139.
- [45] - W.J.King e A.C.C.Tseung, *Electrochim. Acta.*, 19 (1974) 485.
- [46] - J.A.Harrison, D.L.Caldwell e R.E.White, *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 1561.
- [47] - J.A.Harrison, D.L.Caldwell e R.E.White, *Electrochim. Acta.*, 29 (1984) 203.
- [48] - A.C.C.Tseung e H.L.Bevan, *J. Materials Science.*, 5 (1970) 604.
- [49] - S.Trasatti, *Electrochim. Acta.*, 29 (1984) 1503.
- [50] - M.Prigent, L.J.Mas e F.Verillon, *Proc. Symposium Industrial Water Electrolysis*, S.Srinivasan ed., 4 (1978) 234.

-
- [51] - G.W.D.Briggs, G.W.Stott and W.K.Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, 7 (1962) 249.
- [52] - H.Vandeborre, P.Vermeiron e R.Leyssen, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 297.
- [53] - A.I.Onuchukwu, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 529.
- [54] - A.Nidola e R.Schira, *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 909.
- [55] - G.P.Power, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 359.
- [56] - A.P.Brown, M.Krumpelt, R.O.Loutfy and N.P.Yao, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1982) 2481.
- [57] - A. G. Pshenichnikov, S. F. Chernyshov, Y. U. I. Krykov, L.I.Altentaller, E.I.Tumasova and V.N.Dudin - *Sov. Electrochem.*, 18 (1982) 899.
- [58] - W.Schnurnberger, R.Henne and M.Von Bradke, *Hydrogen Energy Progress V*, T.N.Veziroglu e J.B.Taylor eds., 2 (1984) 933.
- [59] - K.Lohrberg and P.Kohl, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1557.
- [60] - C.Welch, G.N.Hughes, R.A.Crawford and D.W.DuBois, *J. Electrochem. Soc.*, 11 (1984) 192.
- [61] - H.H.Ewe, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 2667.
- [62] - C.K.Dyer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 993.
- [63] - D.E.Hall, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 410.
- [64] - M.B.I.Janjua and R.L.LeRoy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10 (1985) 11.
- [65] - H.E.G.Rommel and P.J.Moran, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 325.
- [66] - R.D.Giles, *Hydrogen Energy Progress IV*, T.N.Veziroglu, W.D.Von Vorst e J.H.Kelley, eds., 1 (1981) 297.

-
- [67] - O.Teschke and M.G.Zwanziger, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7** (1982) 933.
- [68] - O.Lanzi and R.F.Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 799.
- [69] - W.C.Gardiner, *Electrochem. Technol.*, **1** (1963) 71.
- [70] - F.Hine, M.Yasuda, R.Nakamura, and T.Noda, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 1185.
- [71] - F.Hine and K.Murakami, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 292.
- [72] - F.Hine and K.Murakami, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 65.
- [73] - M.A.Tennan and O.Teschke, *Hydrogen Energy Progress V*, (1981) 593.
- [74] - H.Vogt, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 1311.
- [75] - C.W.Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959) 833.
- [76] - P.J.Sides and C.W.Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 583.
- [77] - K.J.Vetter, "Electrochemical Kinetics - Theoretical and Experimental Aspects", Academic Press, New York, 1967.
- [78] - A.R.Denaro, "Elementary Electrochemistry", Butterworths, London, 1971.
- [79] - U.Landau, N.L.Weinberg and E.Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 396.
- [80] - S.Barnartt, *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952) 549.
- [81] - D. T. Sawyer, J. L. Roberts Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists", A Wiley-Interscience Publication, New York, 1974.

-
- [82] - R.L.LeRoy, M.B.I.Janjua, R.Renand and U.Leuenberger, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1674.
- [83] - J.Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 507.
- [84] - W.J.Wruck, R.M.Machado, T.W.Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 539.
- [85] - D.Staicopoulos, E.Yeager, and F.Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 68.
- [86] - M. Fleishmann, *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 967.
- [87] - D.A.Harrington, B.E.Connay, *J.Electroanalytical Chem.*, 221 (1987) 1.
- [88] - B.E.Connay, P.L.Bourgault., *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 593.
- [89] - B.E.Connay, Lijun Bai, *J.Chem.Soc. - Faraday Trans. I*, 81 (1985) 1841.
- [90] - D.M.Soares, "Tese de Doutorado", Instituto de Física - UNICAMP.
- [91] - A.T.Kuhn, "Industrial Electrochemical Processes", Elsevier Publishing Company, New York, 1971.
- [92] - F.Daniels, J.W.Williams, P.Bender, R.A.Alberty e C.D.Cornwell; "Experimental Physical Chemistry", Book Company, Inc., N. Y., 6^a Ed.
- [93] - H.E.Rommel, and P.J.Moran, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 325.
- [94] - O.P.Watts, *Trans. Am. Electrochem.*, 29 (1916) 395.
- [95] - E.G.L.Verlag, "Praktische Galvanotechnik", Galvanotechnik Eds. (1970).
-